n° enregistrement
C.N.R.S.

T H E S E

DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

Présentée

A L'UNIVERSITE

PIERRE ET MARIE CURIE

PARIS VI

par

Marie-France GONNORD

Pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

Sujet de la thèse : Détermination chromatographique d'isothermes d' adsorption de vapeurs organiques sur des surfaces homogènes. Comparaison avec les résultats de thermodynamique statistique.

Soutenue le 9.12.1976 devant la Commission d'examen.

Président : M. G. GUIOCHON

Examinateurs : M. C. BIGHI
M. M. FAYARD
M. J. ROUQUEROL
M. P. VALENTIN
Mme C. VIDAL-MADJAR

N° d'enregistrement
C.N.R.S.

# THESE

## DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

*Présentée*

A L'UNIVERSITE

PIERRE ET MARIE CURIE

PARIS VI

*par*

Marie-France GONNORD

*Pour obtenir*

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

*Sujet de la thèse :* *Détermination chromatographique d'isothermes d' adsorption de vapeurs organiques sur des surfaces homogènes. Comparaison avec les résultats de thermodynamique statistique.*

*Soutenue le* 9.12.1976 *devant la Commission d'examen.*

*Président :* M. G. GUIOCHON

*Examinateurs :* M. C. BIGHI
M. M. FAYARD
M. J. ROUQUEROL
M. P. VALENTIN
Mme C. VIDAL-MADJAR

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A Jean,

Marie-Cécile,

Bernadette,

Bertrand.

# AVANT-PROPOS

Ce travail de recherche a été accompli à l'Ecole Polytechnique, dans le Laboratoire de Chimie Analytique Physique du Professeur GUIOCHON. Je tiens à remercier Monsieur GUIOCHON pour l'intérêt constant qu'il a porté à ces recherches et les précieux conseils qu'il m'a prodigués.

Je tiens aussi à remercier Messieurs FAYARD et ROUQUEROL qui ont bien voulu me faire l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Qu'il me soit permis d'exprimer tout spécialement ma reconnaissance au Professeur BIGHI qui a accepté de venir de Ferrare pour prendre part à ce jury, et, par son intermédiaire, à son collaborateur Francesco DONDI qui a activement contribué aux recherches sur la méthode échelon-impulsion.

Que Madame VIDAL-MADJAR, qui a dirigé cette thèse, trouve ici un témoignage de ma profonde gratitude pour les nombreuses discussions que nous avons eues et les années passionnantes que j'ai passées en sa compagnie.

Je souhaite encore remercier Monsieur VALENTIN qui m'a initiée aux secrets de la méthode échelon-impulsion, et qui a bien voulu se distraire de ses occupations pour participer à mon jury de thèse.

Puissent enfin tous mes camarades du Laboratoire, chercheurs et techniciens, trouver ici l'expression de mon amitié.

PLAN

- PLAN -


INTRODUCTION 5

CHAPITRE I : NOTIONS THEORIQUES DE BASE 8

I-1. Introduction 9

I-2. Quelques rappels de la théorie des interactions non polaires 9

I-3. Brefs rappels de thermodynamique statistique. 15

I-4. Conclusion 20

I-5. Références bibliographiques 21

CHAPITRE II : APPLICATION A L'ETUDE DES INTERACTIONS ADSORBAT-ASDORBANT : GRANDEURS THERMODYNAMIQUES A TAUX DE RECOUVREMENT NUL 24

II-1. Introduction 25

II-2. Grandeurs thermodynamiques accessibles par le calcul. 25

II-2.1. Grandeurs de première espèce, $\Delta U$, $\Delta F$, $\Delta S$. 25

II-2.2. Grandeur de 2ème espèce : $\Delta Cp$. 27

II-3. Grandeurs thermodynamiques mesurables par chromatographie. 27

II-3.1. Volume de rétention, partition et recouvrement de surface. 27

II-3.2. Mesure de précision et capacité calorifique. 29

II-4. Méthodes expérimentales 32

II-4.1. Chromatographe classique et colonnes de Sterling 32

II-4.2. Chromatographe de précision 33

II-5. Résultats 37

II-5.1. Détermination de la capacité calorifique du pentane normal et du benzène. 37

II-5.1. a) Technique de mesure 37

II-5.1. b) Non idéalité de la phase adsorbée : interactions adsorbat-adsorbat. 41

II-5.1. c) Non idéalité de la phase gazeuse 42

II-5.1. d) Résultats expérimentaux. Comparaison avec les résultats de la bibliographie. 42

II-5.1. e) Résultat du calcul de thermodynamique statistique. 45

II-5.2. Prédiction des grandeurs thermodynamiques d'adsorption d'hydrocarbures sur noir de carbone graphitisé. 46

II-5.2. a) Présentation 46

II-5.2. b) Modèles théoriques: 47

- molécules sphériques ou quasi-sphériques 47
- molécules planes ou quasi-planes 49
- molécules linéaires ou quasi-linéaires 51

II-5.2. c) Résultats théoriques, comparaison avec l'expérience : 54

- une molécule sphérique : le méthane 54
- des molécules planes: les hydrocarbures aromatiques. 56
- des molécules linéaires : les alcanes légers. 66

II-5.3. Conclusion 73

II-6. Références bibliographiques 75

II-7. ANNEXES 78

Annexe II-1 : Determination of the adsorption energy, entropy and free energy of vapors on homogeneous surfaces by statistical thermodynamics.

Annexe II-2 : Molecular statistical theory of adsorption : Prediction of the thermodynamical functions of adsorption of hydrocarbons on graphitized thermal carbon black.

Annexe II-3 : Gas solid chromatographic measurements of the change in the heat capacity during adsorption on graphitized thermal carbon blacks.

Annexe II-4 : Prediction of retention data in gas-solid chromatography : Methyl and polyethylbenzenes and naphthalenes on graphitized carbon black.

CHAPITRE III : ETUDE DES INTERACTIONS ADSORBAT-ADSORBAT LORS DE L'ADSORPTION D'HYDROCARBURES SUR NOIR DE CARBONE GRAPHITISE : ISOTHERMES D'ADSORPTION. 79

III-1. Introduction 80

III-2. La méthode échelon-impulsion 80

III-2.1. Les méthodes chromatographiques de détermination d'isotherme 81

III-2.2. Principe de la méthode échelon-impulsion 83

III-2.3. Appareillage 83

III-3. Outil mathématique 85

III-3.1. Principe de calcul 85

III-3.2. Exploitation des résultats expérimentaux 89

III-3.2.1. Calcul de $R^{E}(X_A)$ 89

III-3.2.2. Méthode de minimisation 89

III-3.2.3. Choix de la fonction de minimisation. 94

III-3.3. Résultats 95

III-3.3.1. Influence de la fonction FCN 95

III-3.3.2. Influence de la perte de charge dans la colonne 100

III-3.3.3. Influence de la température 100

III-3.3.4. Discussion 105

III-3.4. Conclusion 108

III-4. Choix de l'équation de l'isotherme d'adsorption 109

III-4.1. Introduction 109

III-4.2. Différentes expressions mathématiques de l'isotherme d'adsorption 110

III-4.3. Discussion des résultats 116

III-4.3.1. Adsorption du benzène sur graphite. 116

III-4.3.2. Adsorption du cyclohexane sur graphite 122

III-4.3.3. Etude de la forme virielle 126

III-4.4. Conclusion 128

III-5. Evaluation des interactions adsorbat-adsorbat par la méthode moléculaire statistique 130

III-5.1. Introduction 130

III-5.2. Forces intermoléculaires adsorbat-adsorbat 131

III-5.2.1. Généralités 131

III-5.2.2. Calcul de potentiel 132

III-5.3. Relation avec les paramètres des isothermes 133

III-5.4. Conclusion 142

III-6. Références bibliographiques 144

CONCLUSION 147

# RESUME

# R E S U M E

SUJET : Détermination chromatographique d'isothermes d'adsorption de vapeurs organiques sur des surfaces homogènes. Comparaison avec les résultats de thermodynamique statistique.

Une meilleure compréhension du phénomène d'adsorption nécessite de pouvoir calculer les constantes d'équilibre et les fonctions thermodynamiques d'adsorption de tout système adsorbat-adsorbant. Comme ceci se produit souvent, une solution rigoureuse ne peut être obtenue que dans le cas très simple de l'adsorption de la molécule d'hydrogène sur une surface homogène. On peut cependant contourner la plupart des difficultés inhérentes à la théorie en utilisant un potentiel semi-empirique semblable à celui qui décrit les interactions moléculaires - le potentiel de Lennard-Jones par exemple - et en appliquant la théorie mécanique-statistique à l'adsorption. Nous avons tenté de montrer comment l'apport de quelques raffinements à la théorie moléculaire statistique permettait de décrire le phénomène d'adsorption en n'introduisant que peu d'hypothèses, celles-ci concernant essentiellement le comportement de la molécule à l'état adsorbé. Ces hypothèses restreignent évidemment le problème aux adsorbants non spécifiques; notre choix s'est porté sur le noir de carbone graphitisé dont la structure est bien connue et l'homogénéité satisfaisante. En outre, nous avons limité notre étude à l'adsorption de molécules non polaires.

Des résultats expérimentaux nous étaient nécessaires pour tester la théorie proposée. Ainsi avons-nous choisi d'accéder aux grandeurs thermodynamiques de l'adsorption par chromatographie en phase gazeuse. Cette méthode permet d'obtenir des taux de recouvrement très faibles et de ne voir que les interactions

adsorbat-adsorbant. L'étude des interactions adsorbat-adsorbat qui deviennent notables à des taux de couverture plus importants est le sujet de la deuxième partie de cette thèse.

Une molécule isolée sur la surface de l'adsorbant possède des mouvements de vibration-rotation qui peuvent se déduire des mouvements qui l'animent dans son état gazeux. Nous avons traduit ces mouvements par des développements limités du potentiel d'adsorption autour de la position d'équilibre sur la surface pour des molécules de trois espèces : les molécules à symétrie sphérique , les molécules planes (aromatiques) et les molécules linéaires (alcanes et alcènes). Nous avons montré que pour une molécule à symétrie sphérique, seule la translation perpendiculaire à la surface est perturbée. Les molécules planes voient leur plan moléculaire animé d'oscillations harmoniques par rapport à la surface. Leur rotation dans ce plan moléculaire peut ou non être empêchée.
L'étude des molécules quasi-linéaires (butènes-2) nous a conduits à retenir un modèle supposant la molécule adsorbée animée d'un mouvement d'oscillation harmonique autour de l'axe de quasi linéarité et d'une rotation empêchée de cet axe autour d'un axe perpendiculaire à la surface.

L'excellente concordance entre valeurs calculées et mesurées pour l'entropie et l'enthalpie d'adsorption d'une grande variété de molécules et l'évolution des résultats dans des séries homologues montrent que l'on peut accorder une grande confiance à la théorie moléculaire statistique pour l'étude de l'adsorption. Cette méthode, qui ne s'appuie que sur les propriétés physiques des deux entités mises en cause, l'adsorbat et l'adsorbant, est suffisamment générale pour que les résultats expérimentaux obtenus par chromatographie en phase gazeuse aient toujours été utilisés comme éléments de comparaison mais jamais pour ajuster notre calcul.

La méthode moléculaire statistique a ensuite été étendue à l'étude des interactions adsorbat-adsorbat, lesquelles ont été évaluées dans le cas du benzène qui, par adsorption sur graphite, donne un film dont la structure est bien connue, à partir d'une expression du potentiel analogue à celle utilisée pour les interactions adsorbat-adsorbant, la nature des forces mises en jeu étant identique. Dans le même but de comparaison avec l'expérience, nous avons mis au point une méthode de mesure des isothermes d'adsorption, la méthode échelon-impulsion, combinaison des méthodes chromatographiques frontales et d'élution.

Délicate par sa mise en oeuvre technique et par l'exploitation mathématique des informations qu'elle délivre, cette méthode permet cependant de déterminer l'isotherme avec une bonne précision, en particulier aux faibles taux de couverture où les méthodes habituelles, souvent statiques, sont imprécises. On détermine ainsi l'isotherme sous forme paramétrée, les paramètres étant des fonctions de données physiques telles que la constante de partage, les interactions latérales et l'aire occupée par une molécule à l'état adsorbé. La phase adsorbée étant supposée être un gaz bidimensionnel, la méthode a été éprouvée sur l'équation d'isotherme qui se déduit de l'équation d'état bidimensionnelle de Van der Waals, et comparée avec les résultats publiés dans la bibliographie. L'accord est satisfaisant et on montre que la méthode échelon-impulsion, ainsi que la théorie moléculaire statistique, permettent d'évaluer convenablement les interactions latérales.

Le choix du modèle d'isotherme a été testé. Nous avons montré que dans le cas du cyclohexane adsorbé sur graphite, les interactions latérales sont fortes et les modèles les mieux adaptés sont ceux de Hill et de Van der Waals; dans le cas du benzène, les interactions latérales sont faibles et les modèles testés sont tous équivalents. Les possibilités de cette méthode ont été analysées.

# INTRODUCTION

# INTRODUCTION

Afin d'améliorer la compréhension du phénomène d'adsorption, il est utile de pouvoir calculer les constantes d'équilibre et les fonctions thermodynamiques d'adsorption pour toute molécule adsorbable sur tout adsorbant. Comme ceci ce produit souvent, une solution rigoureuse ne peut être obtenue que dans le cas très simple de la molécule d'hydrogène adsorbée sur une surface homogène. On peut cependant contourner la plupart des difficultés inhérentes à la théorie en utilisant un potentiel semi-empirique semblable à celui qui décrit les interactions moléculaires et en appliquant la théorie mécanique-statistique à l'adsorption. Les calculs peuvent être conduits à deux stades : le premier point de vue est de considérer une molécule isolée sur une surface infinie d'adsorbant : nous atteignons ainsi ce qu'il est convenu d'appeler le taux de couverture $\theta$ nul et nous avons accès à des informations qui peuvent être obtenues par de nombreuses méthodes expérimentales mais dont nous verrons que la méthode chromatographique permet une approche très précise. Le second stade de cette investigation revient à considérer que la molécule n'est plus seule sur la surface mais maintenant entourée de molécules de même nature en plus ou moins grand nombre : sont atteints alors des taux de couverture $\theta$ non nuls que la chromatographie permet encore d'examiner du point de vue expérimental. Nous rejoignons alors le problème de l'isotherme d'adsorption et ses conséquences.

Nous annonçons là les deux principales parties de ce travail.
Dans la première partie, nous avons tenté de montrer la validité de la théorie moléculaire statistique pour l'étude des interactions adsorbat-adsorbant en comparant les résultats auxquels elle conduit aux résultats expérimentaux obtenus par chromatographie gaz-solide.
Dans la seconde partie, nous avons appliqué cette même théorie aux interactions latérales dans le cas de la molécule de benzène. Nous avons comparé l'isotherme théorique ainsi obtenu à l'isotherme

expérimental tracé par une méthode mise au point dans notre laboratoire : la méthode échelon-impulsion[1], que nous avons modifiée quant à son appareillage et adaptée aux problèmes d'adsorption gaz-solide quant à ses développements mathématiques. Des résultats sont donnés concernant le cyclohexane et nous avons essayé de mettre en évidence les possibilités de la méthode.
Ces deux parties principales de notre travail présentent les résultats que nous avons obtenus tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental. Elles sont introduites par un bref chapitre qui rappelle quelques notions fondamentales sur les forces intermoléculaires sur lesquelles sera bâtie notre théorie et quelques résultats de la thermodynamique statistique qui nous ont permis de relier les grandeurs expérimentales aux grandeurs calculées par la théorie moléculaire-statistique.

# CHAPITRE I

## NOTIONS THEORIQUES DE BASE

# CHAPITRE I

## NOTIONS THEORIQUES DE BASE

Résumé : Ce chapitre rappelle les notions théoriques déjà connues qui ont servi de base à l'étude théorique que nous avons menée.
Nous montrons comment nous avons appliqué la théorie des forces intermoléculaires au calcul des potentiels d'adsorption d'hydrocarbures sur le graphite et nous explicitons les hypothèses introduites dans notre travail.
Le potentiel d'interaction adsorbat-adsorbat étant évalué, nous avons mis en évidence l'aptitude de la thermodynamique statistique à calculer les grandeurs thermodynamiques accessibles par l'expérience chromatographique telles que entropie, énergie libre, enthalpie et capacité calorifique.

## I-1. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré au rappel de notions théoriques déjà connues que nous avons utilisées comme bases de la partie théorique de notre travail. Il se divise en deux parties : la première concerne le calcul des interactions entre molécules non polaires qui nous a servi d'introduction au calcul du potentiel d'adsorption entre une molécule adsorbée et l'adsorbant, et la seconde a trait à quelques notions de base de mécanique statistique à partir desquelles nous avons atteint les grandeurs thermodynamiques de l'adsorption dont nous montrerons que les expériences de chromatographie en phase gazeuse permettent bien l'accès.

## II-2. QUELQUES RAPPELS DE LA THEORIE DES INTERACTIONS NON POLAIRES.

La mécanique statistique nous donne un moyen d'atteindre théoriquement des propriétés d'équilibre et de non équilibre de diverses substances en terme d'énergie potentielle d'interaction entre paires de molécules. Sur la base de tels développements théoriques, des calculs pratiques ne sont possibles que si l'on suppose une forme analytique à ce potentiel d'interaction. Il est bien connu que deux molécules s'attirent lorsqu'elles sont éloignées et se repoussent lorsqu'elles sont très proches. On arrive à une solution de compromis entre ces deux actions : l'équilibre. La force d'interaction F entre deux molécules sphériques non polaires est une fonction de leur distance de séparation r. Dans la plupart des cas, il est plus pratique d'utiliser l'énergie potentielle d'interaction $\varphi(r)$ que la force d'interaction F(r). Ces deux quantités sont reliées par la relation :

$$F(r) = -\frac{d\varphi(r)}{dr} \quad ; \quad \varphi(r) = \int_r^\infty F(r)\, dr. \qquad (I\text{-}1)$$

Ce concept de fonction énergie potentielle n'est utile que dans la limite où les molécules se meuvent dans un "espace continu" et serait mis en défaut par exemple dans le cas de collision ou de faisceau moléculaire qui ne pourraient plus être pensés en termes de simple fonction énergie potentielle. Il est classique, et peut-être aussi artificiel, de distinguer deux sortes de forces intermoléculaires : les forces à courtes distances, forces de valence ou chimiques, et les forces à grande distance, forces de Van der Waals. Ces dernières qui seules nous intéressent peuvent être décrites rigoureusement comme des fonctions des propriétés physiques des molécules séparées. On a coutume de considérer quatre types de forces : les forces électrostatiques, les forces d'induction, de dispersion ou forces de London, et les forces de résonance. Les forces entre deux molécules non polaires qui n'ont pas de moment angulaire résultant sont des forces de dispersion dont l'origine est strictement quantique. Le calcul des forces d'interaction entre molécules éloignées en fonction de leur distance et de leur orientation semble assez simple, et identique tant en mécanique quantique qu'en mécanique classique, seule l'évaluation des moments multipolaires mis en jeu différenciant les deux démarches.
Un calcul quantique "ab initio" de ces moments multipolaires est en principe possible lorsque l'équation de Schrödinger a été résolue pour la distribution de charges électroniques alors que le calcul classique complet ne permet de les introduire que comme donnée empirique. En réalité, le calcul quantique nécessitant l'utilisation de fonctions d'onde très précises, il est en fait plus facile et plus précis aussi, de déduire les valeurs des multipôles de l'expérience. Il résulte de cela que les interactions moléculaires qui nous concernent sont obtenues de façon beaucoup plus précise par une théorie semi-empirique se servant des valeurs expérimentales des moments multipolaires.
La perturbation du second ordre la plus simple est causée par

l'induction d'un multipôle dans une molécule par les multipôles permanents des molécules qui l'entourent. Les multipôles induits peuvent alors interagir avec les multipôles permanents. Deux interactions importantes de ce type sont des interactions dipôle-dipôle induit, variant comme $r^{-6}$, et dipôle-quadrupôle induit, variant comme $r^{-8}$. Les interactions mettent en jeu les polarisabilités des molécules isolées. Ici encore, on remarque que, bien que la mécanique quantique permet de calculer les polarisabilités alors que la mécanique classique fait défaut, il est plus rigoureux d'utiliser les valeurs expérimentales de ces polarisabilités et de se placer sur le plan classique.

Les forces à longue distance du second ordre les plus importantes sont les forces de dispersion de London. Elles dépendent de façon subtile de la distorsion des nuages électroniques. Une description semi-classique assez simple et approximative, de l'origine des forces de dispersion, les attribue à l'interaction entre le moment dipolaire instantané d'un dipôle fluctuant d'une molécule A et le dipôle induit par ce premier dans une molécule B. Ces dipôles sont toujours en phase et produisent une attraction; le moment dipolaire moyenné sur toutes les fluctuations disparaît. Une autre explication résiderait dans la différence de structure des charges + et -; les charges + pouvant être considérées comme concentrées au noyau ou ponctuelles alors que les charges - sont réparties autour de ce noyau. Lorsque deux molécules interagissent il y a quatre contributions qui s'ajoutent ++, +-, -+ et --. Il n'y a aucune raison pour que ces quatre interactions instantanées s'équilibrent et il existe une interaction résultante difficile à évaluer qui pourrait être identifiée à la force dite force de London. Certains auteurs ont poursuivi dans cette voie, et ont donné une expression analytique du potentiel d'interaction moléculaire représentant une interaction dipôle-dipôle instantané, ainsi Margenau dans une revue générale sur les forces de Van der Waals.

Un calcul précis de la perturbation du second ordre dû à London[4] conduit à une formule :

$$\varphi_{ij}\ (\text{dispersion}) = - C_{ij_1} r_{ij}^{-6} - C_{ij_2} r_{ij}^{-8} - C_{ij_3} r_{ij}^{-10} \ldots \quad (I\text{-}2$$

Une expression voisine de celle-ci est celle de Lennard-Jones qui utilise les mêmes termes de dispersion-attraction mais ajoute un terme de répulsion de la forme $+ B_{ij} r_{ij}^{-12}$ (5).

La théorie des perturbations du second ordre prédit que les énergies de dispersion de London sont additives par paires, les effets non additifs n'apparaissent que dans les termes du troisième ordre. Ceci suggère que les énergies de dispersion entre molécules polyaromatiques peuvent être construites par sommation de paires d'atomes constituants, de groupes d'atomes ou de liaisons. On obtient par cette méthode d'excellents résultats pour la mesure des propriétés des hydrocarbures et des paraffines en particulier. Nombre de tentatives[6-10] ont été faites pour calculer l'énergie d'interaction entre des atomes ou des molécules non polaires et un réseau semi-infini de graphite en supposant que l'interaction entre chaque paire d'atomes, un de la molécule, un du réseau graphitique, pouvait être représentée par un potentiel de Lennard-Jones. Les coefficients du potentiel de Lennard-Jones ont fait l'objet de nombreuses études. De ces travaux, il ressort que les énergies et constantes de rappel des oscillations peuvent s'exprimer de façon approximative en fonction de quantités expérimentales comme le potentiel d'ionisation, la polarisabilité, la susceptibilité diamagnétique ou le nombre des électrons de valence[5,11]. On obtient ainsi pour $C_{ij1}$ la formule de Kirkwood-Muller[12] qui néglige les effets de corrélation. Une formule dérivée peut être donnée pour $C_{ij2}$. Le terme en $r^{-10}$ a été omis après que nous ayons vérifié qu'il était négligeable devant les termes en $r^{-6}$ et $r^{-8}$. La constante $B_{ij}$ est calculée de façon que le potentiel d'interaction soit minimum à la distance d'équilibre c'est-à-

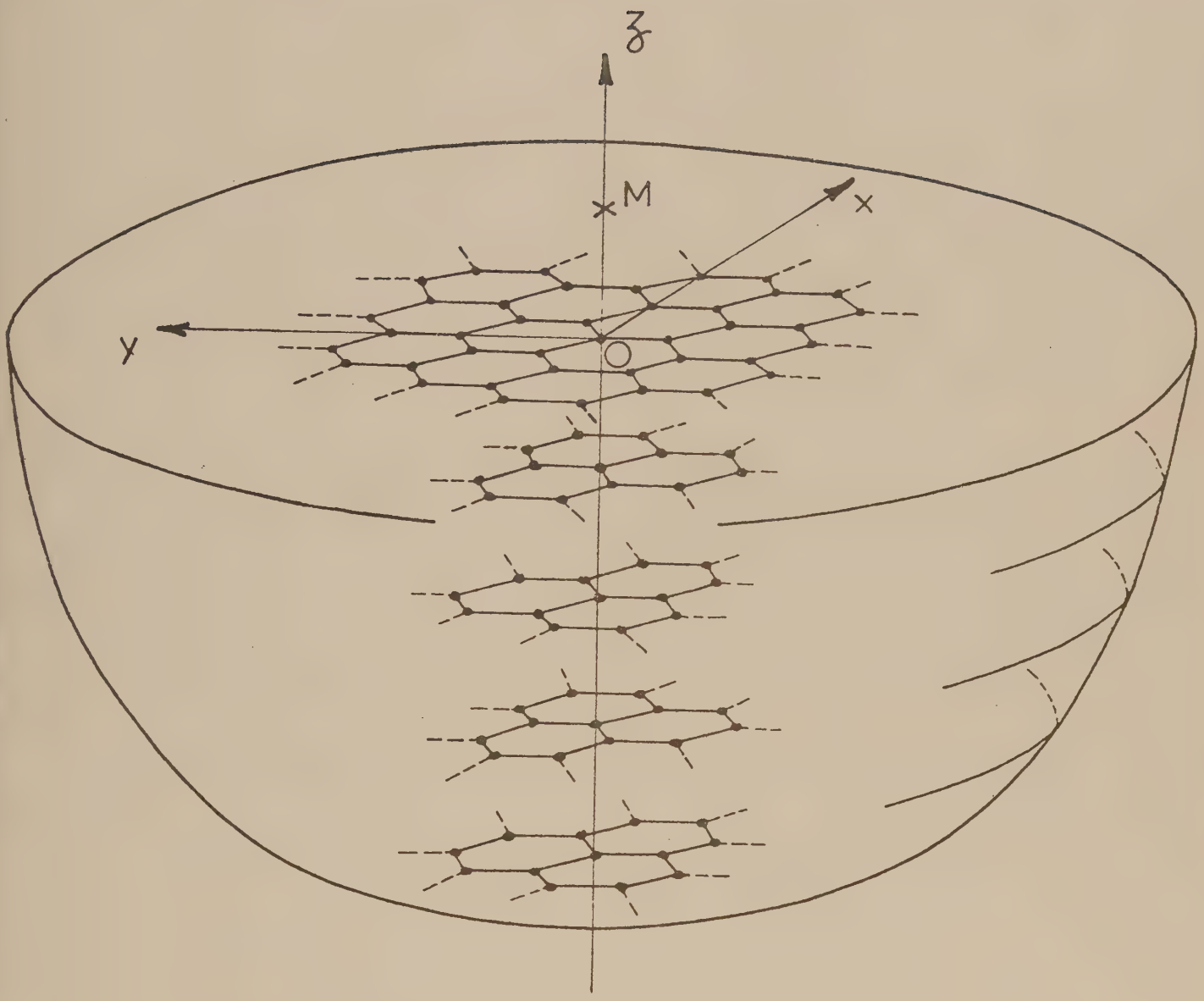



FIGURE I-1

Illustration du réseau cristallin du graphite et du nombre (10 000) d'atomes de carbone contribuant au potentiel de Lennard-Jones. La contribution totale des atomes de carbone extérieurs à l'hémisphère matérialisée sur cette figure est inférieure à 0.1 % de ce potentiel.

dire lorsque $r_{ij}$, distance entre les entités interagissant, est égale à la somme de leurs rayons de Van der Waals.

Nous avons enfin supposé que le potentiel d'interaction d'une molécule adsorbée sur un plan de graphite était la somme des interactions de chacun de ses atomes avec l'adsorbant :

$$\varphi = \sum_i \sum_j \varphi(r_{ij}) \qquad \text{(I-3)}$$

dans cette expression i indique le $i^{è}$ atome de la molécule adsorbée et j le $j^{ième}$ atome du réseau graphitique. La sommation est faite dans l'hémisphère délimité par la surface de l'adsorbant (plan 001 du réseau du graphite) de telle sorte que la précision sur le calcul de $\varphi$ soit de l'ordre de $10^{-4}$. (Fig I-1).

Ainsi, afin d'en simplifier le calcul avons-nous considéré le potentiel moléculaire comme somme des diverses contributions des forces électrostatiques non spécifiques d'attraction et de répulsion calculées indépendamment les unes des autres. Ce modèle du système adsorbat-adsorbant n'est pas tout à fait correct mais il est difficile actuellement d'estimer l'importance des erreurs liées aux approximations faites. Ce modèle est néanmoins satisfaisant car nous savons que les contributions à l'enthalpie d'adsorption des divers groupes d'atomes des molécules complexes sont additives[13-16] lorsqu'on a affaire à une adsorption non spécifique sur un adsorbant homogène. Les enthalpies de vaporisation, les susceptibilités diamagnétiques et les polarisabilités des molécules que nous étudions sont également obtenues comme sommes de contributions additives. En outre, les calculs théoriques faits dans cette hypothèse pour l'adsorption de molécules d'hydrocarbures à la surface du noir de carbone graphitisé conduisent à des valeurs en bon accord avec les résultats expérimentaux ce qui confirme à la fois la valeur des principes appliqués et l'intérêt de la méthode[17-21].

Nous avons tenté dans ce chapitre de donner un aperçu général des

problèmes posés par le choix du potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant et des hypothèses qui ont servi de base à notre travail. Une étude plus exhaustive figure en annexe II-1 de cette thèse.

## I-3. BREFS RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE.

"L'objet de la Mécanique Statistique ou Théorie des Propriétés de la Matière en Equilibre est de déduire les propriétés de la matière à l'échelle macroscopique à partir de la structure électronique connue ou présumée de la matière et des lois d'interaction entre les atomes la constituant".

Telle est l'introduction à un ouvrage faisant autorité dans ce domaine[22].

Dans cette optique, nous avons cherché à déduire les grandeurs thermodynamiques relatives au phénomène d'adsorption des états énergétiquesd'une molécule A dite soluté dans son état gazeux et dans son état adsorbé. Cette démarche implique la résolution de l'équation de Schrödinger décrivant la molécule considérée qui permettra d'accéder à sa fonction de partition tant en phase gazeuse qu'en phase adsorbée. Nous avons adopté un modèle décrit par HILL[23,24] et utilisé par l'auteur pour l'étude d'une molécule plane, le benzène, et d'une molécule linéaire, l'iode[25]. Dans ce modèle sont négligées les perturbations introduites par la surface de l'adsorbant sur les degrés de liberté de vibration interne bien qu'elles puissent introduire parfois un effet du second ordre. Cela signifie que nous supposons que les fonctions de partition de ces degrés de liberté sont les mêmes dans la phase gazeuse et dans la phase adsorbée, ainsi leur effet s'annule lors du calcul du rapport des fonctions de partition. La fonction de partition électronique est soumise aux mêmes hypothèses. Dans ces conditions, le Hamiltonien d'une molécule ayant comme axes

principaux d'inertie OX, OY et OZ et référencée par ses angles d'Euler $\theta, \varphi$ et $\Psi$ par rapport à un repère orthonormé Oxyz s'écrit:

$$H = \frac{p_x^2}{2M} + \frac{p_y^2}{2M} + \frac{p_z^2}{2M} + \frac{u^2}{I_x} + \frac{v^2}{I_y} + \frac{w^2}{I_z} + \Phi \qquad \text{(I-4)}$$

M est sa masse molaire, $I_x$, $I_y$ et $I_z$ ses moments d'inertie principaux, $p_x, p_y$ et $p_z$ les projections du moment cinétique sur $O_{xyz}$, u, v et w des fonctions des moments conjugués $p_\theta, p_\varphi, p_\psi$ définis par la mécanique de Lagrange.

En phase gazeuse idéale, la molécule peut être supposée isolée et animée de ses seuls mouvements de translation et de rotation. Sa fonction de partition s'écrit donc en mécanique classique comme en mécanique quantique :

$$Z_g = \frac{8\pi^2 V}{\sigma} \left(\frac{2\pi M kT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{2\pi I_x kT}{h^2}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{2\pi I_y kT}{h^2}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{2\pi I_z kT}{h^2}\right)^{1/2} \qquad \text{(I-5)}$$

$\sigma$ est le nombre de symétrie de la molécule, V le volume de la phase gazeuse et h la constante de Planck.
En phase adsorbée, nous avons supposé la surface isotrope c'est-à-dire que les mouvements de la molécule sont libres dans toutes les directions parallèles à la surface de l'adsorbant. Si l'on admet en outre que les mouvements de rotation de la molécule autour de ses trois axes principaux d'inertie ne sont pas empêchés par la surface, la fonction de partition classique s'écrit :

$$Z_a = \frac{1}{\sigma h^6} \int \cdots \int e^{-H/kT} \, dx\, dy\, dz \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, d\Psi \, dp_x \, dp_y \, dp_z \, du \, dv \, dw \qquad \text{(I-6)}$$

La façon correcte de résoudre ce système consisterait à obtenir les différents niveaux d'énergie en résolvant l'équation de

Schrödinger dont le Hamiltonien dérive de l'équation I-4 par la transformation générale faisant passer du Hamiltonien classique au Hamiltonien quantique[26]. Ce procédé a été utilisé pour expliquer la séparation par adsorption des isotropes ortho et para de l'hydrogène[27-31] mais il ne peut être suivi pour des molécules plus complexes car le calcul deviendrait vite inextricable. Hill[32] puis Kiselev et Poshkus[19,33-36] ont résolu le problème de manière approchée. Ils utilisent une méthode identique à celle que Pitzer et Gwinn[37] ont adopté pour résoudre le problème de l'empêchement stérique de rotation. L'approximation consiste à écrire que la fonction de partition quantique dans la phase adsorbée $Z_a^*$ est égale à la fonction de partition calculée en mécanique classique que multiplie un facteur de correction quantique :

$$Z_a^* = Z_a \, \nu^* \qquad \text{(I-7)}$$

où $\nu^* = \dfrac{Z^*}{Z}$

$Z^*$ et $Z$ sont les fonctions de partition calculées en considérant la molécule adsorbée comme un oscillateur harmonique, la courbe énergie potentielle d'adsorption étant alors approchée par une parabole s'ajustant à la courbe théorique à son minimum. Dans ces conditions :

$$\nu^* = \prod_i \frac{h \nu_i}{k T} \cdot \frac{e^{-h \nu_i / kT}}{1 - e^{-h \nu_i / kT}} \qquad \text{(I-8)}$$

i représente le $i^e$ degré de liberté susceptible de donner lieu à des vibrations ou des rotations et $\nu_i$ la fréquence d'un mouvement de vibration harmonique (en x, y ou z) ou d'un mouvement d'oscillation harmonique (en $\theta$, $\varphi$ ou $\Psi$).

En considérant l'expression du Hamiltonien (équation I-4), l'équatio

I-6 peut être réduite sous la forme :

$$Z_a = \frac{A}{\sigma} \cdot \left(\frac{2\pi M\, kT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{2\pi Ix\, kT}{h^2}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi Iy\, kT}{h^2}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi Iz\, kT}{h^2}\right)^{1/2} \tag{9}$$

$$2\pi \iiint e^{-\phi/kT}\, dz.\sin\theta\, .d\theta\, .d\Psi$$

$$\phi \leq 0 \quad ; \quad 0 \leq \theta \leq \pi \quad ; \quad 0 \leq \Psi \leq 2\pi$$

L'application des règles classiques de la thermodynamique statistique permet d'atteindre les grandeurs thermodynamiques de l'adsorption à partir des fonctions de partition d'une molécule isolée dans la phase gazeuse $Z_a$ et dans la phase adsorbée $Z_c$; en particulier, on peut déduire l'isotherme d'adsorption sous forme virielle [36,38]. Lorsque Na molécules sont adsorbées sur une surface A, en l'absence d'interactions latérales entre elles, leur fonction de partition s'écrit :

$$Z_a^{(Na)} = \frac{1}{Na!}\, Z_a^{Na} \tag{I-10}$$

ou :

$$\text{Ln}\ Z_a^{(Na)} = Na\ \text{Ln}\ \frac{Z_a}{Na} + Na \tag{I-11}$$

Il vient donc qu'en phase adsorbée, l'énergie libre totale de Na molécules s'écrit⊛ :

$$Fa^{(Na)} = -\,Na\,RT \left[\text{Ln}\ \frac{Za}{Na} + 1\right] \tag{I-12}$$

leur énergie totale et leur entropie s'écrivent :

⊛ Il pourra sembler étrange au lecteur que la quantité énergie libre s'appelle F dans cette thèse et se retrouve appelée A dans l'annexe II-2. Nous avons voulu nous soumettre aux normes de l'IUPAC dans cet ouvrage et à la convention anglosaxone dans l'article publié dans un journal américain.

$$Ua^{(Na)} = Na\ RT^2 \left[\frac{\partial \ln Z_a}{\partial T}\right]_A \qquad (I\text{-}13)$$

$$Sa^{(Na)} = Na\ R \left[\mathrm{Ln}\ \frac{Z_a}{Na} + T\left(\frac{\partial \mathrm{Ln}\ Z_a}{\partial T}\right)_A + 1\right] \qquad (I\text{-}14)$$

Les grandeurs différentielles correspondantes s'écrivent en appliquant les relations :

$$\overline{Fa} = \left(\frac{\partial Aa^{(Na)}}{\partial n}\right)_{A,T} \qquad (I\text{-}15)$$

$$\overline{Ua} = \left(\frac{\partial Ua^{(Na)}}{\partial n}\right)_{A,T} \qquad (I\text{-}16)$$

$$\overline{Sa} = \left(\frac{\partial Sa^{(Na)}}{\partial n}\right)_{A,T} \qquad (I\text{-}17)$$

Un raisonnement analogue sur Ng molécules dans un volume V de phase gazeuse en équilibre avec les Na molécules de la phase adsorbée conduit aux relations :

$$Fg^{(Ng)} = -\ Ng\ RT \left[\mathrm{Ln}\ \frac{Z_g}{Ng} + 1\right] \qquad (I\text{-}18)$$

$$Ug^{(Ng)} = Ng\ RT^2 \left(\frac{\partial \mathrm{Ln}\ Z_g}{\partial T}\right)_V \qquad (I\text{-}19)$$

$$Sg^{(Ng)} = Ng\ R \left[\mathrm{Ln}\ \frac{Z_g}{N_g} + T\left(\frac{\partial \mathrm{Ln}\ Z_g}{\partial T}\right)_V + 1\right] \qquad (I\text{-}20)$$

et :

$$\overline{Ag} = \left(\frac{\partial Ag^{(Ng)}}{\partial n}\right)_{V,T} \qquad (I\text{-}21)$$

$$\overline{Ug} = \left(\frac{\partial Ug^{(Ng)}}{\partial n}\right)_{V,T} \qquad (I\text{-}22)$$

$$\overline{Sg} = \left(\frac{\partial Sg^{(Ng)}}{\partial n}\right)_{V,T} \qquad (I\text{-}23)$$

Il est donc possible d'atteindre les grandeurs thermodynamiques correspondant au passage d'une molécule de la phase gazeuse dans la phase adsorbée par les relations :

$$\begin{aligned} \Delta\overline{F} &= \overline{Fa} - \overline{Fg} \\ \Delta\overline{U} &= \overline{Ua} - \overline{Ug} \\ \Delta\overline{S} &= \overline{Sa} - \overline{Sg} \end{aligned} \qquad (I\text{-}24)$$

On notera qu'il est aisé d'introduire le facteur quantique dans ces expressions et donc de résoudre le problème de façon quantique en utilisant l'approximation de Pitzer et Gwinn[37].

## I-4. CONCLUSION :

Nous avons donc fondé notre travail sur les résultats d'études approfondies sur les potentiels d'interaction entre molécules et sur les règles désormais classiques de thermodynamique statistique. Nous avons associé la théorie moléculaire et son traitement statistique pour étudier les grandeurs thermodynamiques liées au phénomène d'adsorption. Nous verrons dans les chapitres suivants que la construction d'appareils de mesure adaptés et l'utilisation de puissants moyens de calcul que sont les ordinateurs nous ont permis une étude systématique des interactions adsorbat-adsorbant et nous ont évité d'ajouter aux approximations théoriques déjà exposées, des approximations de calcul ou d'introduire des paramètres d'ajustement qui feraient perdre de sa généralité à l'approche du phénomène d'adsorption que nous exposons dans cet ouvrage.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES - CHAPITRE I

(1) P. VALENTIN;
Thèse, Paris, Décembre 1971.

(2) J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS, R.B. BIRD;
"Molecular theory of gases and liquids",
John Wiley and Sons inc., New-York 1954.

(3) H. MARGENAU ;
Reviews of Modern Physics, 11, (1939) p.1

(4) F. LONDON;
Z. Physik. Chem., B11, (1930), p.222

(5) N.N. AVGUL, A.A. ISIRIKYAN, A.V. KISELEV, I.A. LYGINA, D.P. POSHKUS;
Izv. Akad. Nauk.SSSR., Otdel.Khim.Nauk. (1957) p.1314

(6) R.M. BARRER;
Proc. Roy. Soc. (London)., A161 (1937), p.476

(7) A.D. CROWELL, D.M. YOUNG;
Trans. Farad. Soc., 49, (1953) p.1080

(8) A.D. CROWELL;
J. Chem. Phys., 26, (1957) p.1407

(9) E.L. PACE;
J. Chem. Phys., 27, (1957) p.1341

(10) A.V. KISELEV;
"Proceedings second Internat. Cong. of Surface Activity",
Butterworths Scientific Pub. Ltd. London 1957, Vol II, p.168

(11) J.G. KIRKWOOD;
Phys. Z., 33, (1932) p.57
A. MULLER;
Proc. Roy. Soc. A.154 (1936) p.624.

(12) R.HELLER;
J. Chem. Phys., 9, (1941) p.154

(13) N.N. AVGUL, G.I. BEREZIN, A.V. KISELEV, I.A. LYGINA;
Zh. Fiz. Khim. 30 (1956) p.2106.

(14) N.N. AVGUL, A.V. KISELEV;
Dokl. Akad. Naub. SSSR., 112 (1957) p.673

(15) N.N. AVGUL, G.I. BEREZIN, A.V. KISELEV, I.A. LYGINA;
Izv. Akad. Nauk. SSSR. Otdel.Khim. Nauk.(1957) p.1021

(16) A.V. KISELEV;
Reprint of the "Second International Congress of Surface Activity". London, 5 (1957) p.1

(17) C. VIDAL-MADJAR, L. JACOB, G. GUIOCHON;
Bull. Soc. Chim. France., (1971) p.3105

(18) C. VIDAL-MADJAR, G. GUIOCHON;
Bull. Soc. Chim. France., (1971) p.3110

(19) A.V.KISELEV, D.P. POSHKUS;
Trans. Farad. Soc., 59 (1963) p.176, 428, 1438

(20) A.V. KISELEV, D.P. POSHKUS, A.Y. AFREIMOVICH;
Russ. J. Phys. Chem. 42 (1968) p.1345, 1348

(21) A.V. KISELEV, D.P. POSHKUS, A.Y. AFREIMOVICH;
Russ. J. Phys. Chem., 44 (1970) p.545

(22) R. FOWLER, E.A. GUGGENHEIM;
"Statistical Thermodynamics"
The University Press, Cambridge 1960

(23) T.L. HILL;
J. Chem. Phys., 16, (1948) p.181

(24) T.L. HILL;
Advances in Catalysis (1952) p.211

(25) J.W. DRENAN, T.L. HILL;
J. Chem. Phys., 17 (1949) p.775

(26) A. PACAULT;
"Eléments de Thermodynamique Statistique"
Masson Ed., Paris, 1963.

(27) D. WHITE, E.H. LASSETTRE;
J. Chem. Phys., 32 (1960) p.72

(28) A.A. EVETT;
J. Chem. Phys., 33 (1960) p.789

(29) A. KATORSKI, D. WHITE;
J. Chem. Phys., 40 (1964) p.3183

(30) M.P. FREEMAN, M.J. HAGYARD;
J. Chem. Phys., 49 (1968) p.4020

(31) P.L. GIANT, K.YANG, M.S. GOLDSTEIN, M.P. FREEMAN, A. WEISS;
J. Phys. Chem, 74 (1970) p.1985

(32) T.L. HILL;
J. Chem. Phys., 17 (1949) p.775

(33) D.P. POSHKUS;
Discuss. Farad. Soc., 40 (1965) p.195

(34) A.V. KISELEV, D.P. POSHKUS;
Dokl. Akad.Nauk.SSSR, 139 (1961) p.1145

(35) A.V. KISELEV, D.P. POSHKUS, A.Y. AFREIMOVICH;
Russ. J. Phys. Chem., 39 (1965) p.630

(36) D.P. POSHKUS;
Russ. J. Phys. Chem., 39 (1965) p.1582

(37) K.S. PITZER, W.D. GWINN;
J. Chem.Phys., 10 (1942) p.428

(38) W.A. STEELE;
"The solid-gas interface" Vol.1. E.A. Flood Ed.
Marcel Dekker, New-York 1967.

# CHAPITRE II

## APPLICATION A L'ETUDE DES INTERACTIONS ADSORBAT-ADSORBANT:

## GRANDEURS THERMODYNAMIQUES A TAUX DE COUVERTURE NUL

# CHAPITRE II

## APPLICATION A L'ETUDE DES INTERACTIONS ADSORBAT-ADSORBANT :

## GRANDEURS THERMODYNAMIQUES A TAUX DE RECOUVREMENT NUL

Résumé : Nous montrons dans ce chapitre comment sont obtenues l'entropie, l'enthalpie, l'énergie libre et la capacité calorifique d'adsorption par chromatographie en phase gazeuse. Nous comparons les grandeurs mesurées aux grandeurs thermodynamiques calculées par la théorie moléculaire statistique ce qui nous permet de conclure quant au comportement des hydrocarbures adsorbés sur la surface de graphite et de classer les molécules en trois groupes : les molécules sphériques (le méthane), les molécules planes (les aromatiques dérivés du benzène et du naphtalène) les molécules linéaires (alcanes et alcènes légers). Les mouvements de la molécule à l'état adsorbé sont décrits par des développements limités du potentiel autour de la position d'équilibre de la molécule sur la surface.

## II-1. INTRODUCTION

La théorie moléculaire statistique permet l'étude des interactions adsorbat-adsorbant si l'on suppose que le nombre des molécules en équilibre dans les phases gazeuse et adsorbée est infiniment petit et si en outre les phases sont supposées idéales. Le problème de la non idéalité de la phase gazeuse peut être résolu[1] mais ceci dépasse notre propos. Celui de la non idéalité de la phase adsorbée se ramène à l'étude des interactions adsorbat-adsorbat.

La chromatographie en phase gazeuse est un excellent moyen d'étude expérimentale des phénomènes d'adsorption aux faibles taux de couverture car elle permet l'équilibre entre phases lors de l'injection d'une quantité très faible de soluté et nous offre donc un moyen de tester les résultats de notre théorie. Notre but est de présenter ici de façon générale le travail accompli et développé dans les annexes I, II, III, et IV.

## II-2. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES ACCESSIBLES PAR LE CALCUL :

Nous avons défini des grandeurs de deux espèces. Les grandeurs dites de première espèce sont celles dont nous nous sommes entretenus dans les chapitres précédents : énergie, enthalpie, entropie; elles sont reliées à la dérivée première de la grandeur mesurée expérimentalement, la constante d'équilibre ou en pratique, le volume de rétention. Nous nous sommes aussi intéressés à ce que nous appelons une grandeur de deuxième espèce : la capacité calorifique qui est une fonction de la dérivée seconde du volume de rétention.

### II.2.1 - Grandeurs de première espèce $\overline{\Delta U}$, $\overline{\Delta A}$, $\overline{\Delta S}$ :

Lorsque les phases gazeuse et adsorbée sont idéales, ce qui entre bien dans le cadre de nos hypothèses[2], le volume de rétention mesuré par chromatographie en phase gazeuse se relie à la constante

d'adsorption de Henry ( $\mu$mole/m$^2$.mmHg) exprimée en termes d'adsorption de Gibbs $\Gamma$ et de la pression dans la phase gazeuse $\pi$ :

$$K_H = \lim_{\pi \to 0} \left(\frac{\Gamma}{\pi}\right) \qquad \text{(II-1)}$$

$$V_A = K_H RT \qquad \text{(II-2)}$$

D'autre part $K_H$ se déduit du rapport des fonctions de partition $Z_a$ et $Z_g$[3] si on l'identifie au premier coefficient du viriel d'un isotherme d'adsorption[4] $\Gamma = f(\pi)$

$$K_H = \frac{1}{4\pi RT} \iiint \left[e^{-\phi/RT} - 1\right] dz.\sin\theta.d\theta.d\Psi \qquad \text{(II-3)}$$

En général, le terme $e^{-\phi/RT}$ est grand devant 1 et l'équation (II-3) peut s'écrire sous la forme :

$$K_H = \frac{1}{4\pi RT} \iiint e^{-\phi/RT} dz.\sin\theta.d\theta.d\Psi \qquad \text{(II-4)}$$

La variation d'énergie libre différentielle associée au passage d'une molécule de la phase gazeuse dans la phase adsorbée est :

$$\overline{\Delta F} = RT \text{ Ln } \left(\frac{a_g}{a_S}\right)_{eq} - RT \text{ Ln } \left(\frac{a_g^\circ}{a_s^\circ}\right) \qquad \text{(II-5)}$$

$a_g$ et $a_S$ étant les activités dans les phases gazeuses et adsorbées et $a_g^\circ$ et $a_s^\circ$ les activités dans les états standard respectivement tri et bidimensionnels. La valeur de $\overline{\Delta F}$ dépend du choix de $a_g^\circ$ et $a_s^\circ$. Si l'on détermine l'état standard du gaz libre tridimensionnel et de l'adsorbat sur la surface pour des concentration suffisamment faibles de sorte que $a_s^\circ/a_g^\circ = 1$[5] et si l'on suppose les deux phases idéales, on peut écrire :

$$\overline{\Delta F} = - RT \text{ Ln } V_A \qquad \text{(II-6)}$$

L'énergie différentielle d'adsorption est obtenue par la relation :

$$\overline{\Delta U} = - R \frac{d \, Ln \, V_A}{d \, (1/T)} \qquad (II-7)$$

On note que énergie différentielle, enthalpie différentielle et chaleur isostérique sont reliées par :

$$\overline{\Delta U} = - q_{st} + RT = + \overline{\Delta H} + RT = + RT^2 \frac{d \, Ln \, K_H}{dT} + RT \qquad (II-8)$$

L'entropie différentielle d'adsorption se déduit facilement de $\overline{\Delta F}$ et $\overline{\Delta U}$.

II.2.2 - Grandeur de deuxième espèce, $\Delta Cp$ :

Enfin la variation de la capacité calorifique molaire du soluté pendant l'adsorption se déduit de la chaleur isostérique:

$$\Delta Cp = -\left(\frac{\partial q_{st}}{\partial T}\right)_\Gamma = R \left[ 2 \, T \frac{d \, Ln \, K_H}{dT} + T^2 \frac{d \, Ln \, K_H}{dT^2} \right] \qquad (II-9)$$

## II-3. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES MESURABLES EXPERIMENTALEMENT

II.3.1 - Volume de rétention, coefficient de partition et recouvrement de surface :

Le volume de rétention net d'un composé est le volume de gaz vecteur passant dans la colonne chromatographique entre la date de l'injection de l'impulsion de ce composé et l'élution du centre de masse du pic correspondant, corrigé de la décompression dans la colonne et du temps de passage de l'inerte . En pratique, ce volume de rétention $V_R^\circ$ est obtenu à partir du volume gazeux (TPN) de la colonne, $V_G$ , et du facteur de capacité de la colonne $k' = (t_R - t_m)/t_m$ :

$$V_R^\circ = k' V_G \qquad (II-10)$$

$t_R$ et $t_m$ sont définis comme les temps de passage dans la colonne du gaz soluté et d'un gaz non retenu par exemple le méthane.
A taux de couverture nul, le volume de rétention par unité de surface $V_A = V_R^\circ/A$ est égal à la pente de l'isotherme à l'origine (6)
En pratique, dans ce domaine, l'isotherme est pratiquement linéaire quand l'isotherme est tracé sous forme $a_s = f(p)$, $p$ étant la pression partielle de l'adsorbat, la pente de la portion linéaire à l'origine, $K_H$, coefficient de Henry, est reliée à $V_A$ :

$$K_H = \frac{V_A}{RT} \qquad \text{(II-11)}$$

Une variation du volume de rétention avec la quantité d'échantillon injectée s'observe lorsque l'isotherme n'est pas linéaire dans le domaine de concentration considéré. Cependant on peut pallier cet inconvénient en injectant dans la colonne des impulsions assez faibles comme le montre la démonstration suivante :

La concentration maximum dans la phase gazeuse à la sortie de la colonne étant :

$$a_g^M = \frac{m\sqrt{N}}{V_R\sqrt{2\pi}} \qquad \text{(II-12)}$$

où m est la masse de substance injectée, N le nombre de plateaux théoriques et $V_R$ le volume de rétention, c'est-à-dire le produit du débit de sortie de la colonne par le temps de rétention :

$$V_R = V_R^\circ + V_G = V_R^\circ \frac{1 + k'}{k'} \qquad \text{(II-13)}$$

on montre que la concentration maximale $a_s^M$ dans la phase adsorbée à la sortie de la colonne est :

$$a_s^M = a_g^M \cdot \frac{V_R^\circ}{A} = \frac{m\sqrt{N}}{A\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{k'}{1 + k'} \qquad \text{(II-14)}$$

Si l'on remarque que la concentration en tout point de la colonne est inversement proportionnelle à la racine carrée de la longueur

de colonne parcourue, à proximité du point d'injection, pour une colonne de 2 m, la concentration de molécules adsorbées est dix fois plus grande qu'à la sortie de colonne[7].
Dans une colonne classique de 2 m remplie de noir de carbone thermique graphitisé Sterling MTG de surface totale 28 $m^2$ et telle qu'à 100°C, k' = 7.65, l'injection de 0.1 $\mu$g de substance rendue possible grâce à un séparateur placé à l'entrée de la colonne, conduit à une concentration de 0.4 $10^{-6}$ $g/m^2$ près du point d'injection; compte-tenu du fait que l'aire occupée par une molécule de benzène sur la surface du graphite est de 47.2 $\mathring{A}^2$[8] le taux de recouvrement correspondant est inférieur à 1.5 $10^{-3}$ près du point d'injection.

Cet exemple montre bien que les taux de couverture auxquels les mesures chromatographiques peuvent être menées avec précision sont beaucoup faibles que les domaines atteints par les méthodes statiques et que les mesures dans la partie linéaire de l'isotherme d'adsorption sont beaucoup plus significatives lorsqu'elles sont faites par chromatographie. Ceci illustre bien l'importance de la chromatographie dans l'étude de la thermodynamique d'adsorption en l'absence d'interactions adsorbat-adsorbat.

On retrouve les relations décrivant l'énergie libre d'adsorption[5] l'enthalpie et l'entropie différentielles d'adsorption (équations II-6 et II-7).

II.3.2 - Mesure de précision et capacités calorifiques :

Comme nous le montrons dans l'annexe II-3 de cet ouvrage, à condition que les mesures des temps de rétention soient suffisamment précises, la chromatographie gaz-solide permet aussi de mesurer la capacité calorifique d'un soluté sur un adsorbant.
Dans les applications analytiques de la chromatographie, il a toujours été supposé que la chaleur isostérique était indépendante de la température et si quelques points expérimentaux plus ou moins épars ne se plaçaient pas sur la droite $\log V_R = f(1/T)$,

ce phénomène était en général considéré comme dû à une erreur expérimentale[9]. Or on observe en réalité que pour un taux de couverture donné, la chaleur isostérique d'adsorption varie avec la température si la capacité calorifique du composé dans la phase gazeuse est différente de sa capacité calorifique dans la phase adsorbée. La variation de capacité calorifique, avec la température à nombre constant de moles adsorbées est donnée par :

$$Cp - Ca = \Delta Cp = \left(\frac{\partial q_{st}}{\partial T}\right)_{na} \qquad (II\text{-}15)$$

Ca étant la capacité calorifique molaire du composé adsorbé et Cp la capacité calorifique molaire de la vapeur à pression constante. La valeur moyenne de la variation de la capacité calorifique pendant l'adsorption $\overline{\Delta Cp}$ dans le domaine de températures étudié s'obtient en intégrant l'équation (II-15) :

$$q_{st} = b - \overline{\Delta Cp} \cdot T \qquad (II\text{-}16)$$

Cette équation n'est valable que si $\overline{\Delta Cp}$ ne présente pas de maximum ou de discontinuité dans le domaine de températures considéré; or cette restriction n'existe pas dans les conditions dans lesquelles nous travaillons puisqu'on ne peut atteindre un maximum de la valeur de la capacité calorifique molaire qu'en présence d'une condensation bidimensionnelle et seulement encore à basse température[10] et à de forts taux de recouvrement[11]. Des équations (II-16) et (II-8) on peut obtenir par intégration :

$$R \ Ln \ K_H = a + \frac{b}{T} + \overline{\Delta Cp} \ Ln \ T \qquad (II\text{-}17)$$

L'annexe III développe les calculs concernant la mesure des différents paramètres expérimentaux permettant le calcul de la capacité calorifique d'adsorption. Ils conduisent à la relation :

$$R.\text{Ln } k' = a - \text{Ln } \frac{V_G}{A} + R.\text{Ln } R + \frac{b}{T} + (\overline{\Delta Cp} + R).\text{Ln } T \qquad \text{(II-18)}$$

où k' est le facteur de capacité défini précédemment.

On peut écrire alors l'équation II-18 sous la forme :

$$R.\text{Ln } k' = \alpha + \frac{\beta}{T} + \gamma \text{Ln } T$$

avec :

$$\alpha = a - \frac{\text{Ln } V_G}{A} + R \text{ Ln } R \qquad \text{(II-19)}$$

$$\beta = b$$

$$\gamma = \overline{\Delta Cp} + R$$

En utilisant une méthode des moindres carrés, on détermine donc les constantes de l'équation (II-19) dans laquelle il serait en outre possible de tenir compte des interactions adsorbat-adsorbat et de la non idéalité de la phase gazeuse[12].

Cette méthode est valable tant que les paramètres expérimentaux sont contrôlés avec une précision suffisante[13]. On remarquera que la variation de la capacité calorifique pouvant se déduire de la variation du facteur de capacité k' :

$$q_{st} = R \cdot \frac{d \text{ Ln } k'}{d(1/T)} + RT \qquad \text{(II-20)}$$

il n'est pas nécessaire de connaître avec précision les valeurs des volumes de rétention $V_A$ mais seulement les temps de rétention du soluté et d'un composé non retenu. Cela permet de supprimer les erreurs dues à la détermination du volume gazeux de la colonne $V_G$, de l'aire de l'adsorbant A et des débits qui introduisent les plus grandes causes d'erreur.

Le calcul a été fait en double précision sur un ordinateur UNIVAC 1108, suivant la procédure décrite par Linnik[14]. Les coefficients $\alpha, \beta$ et $\gamma$ sont ainsi connus de même que leur incertitude correspondant à un intervalle de confiance de 95 %.

## II-4. METHODES EXPERIMENTALES.

### II.4.1 - Chromatographe classique et colonne de Sterling :

La détermination des grandeurs que nous avons convenu d'appeler de première espèce se fait à l'aide d'un chromatographe classique construit dans notre laboratoire et équipé d'un système de dérivation placé à l'entrée de la colonne qui permet l'injection de faibles quantités d'échantillon. Le détecteur est un détecteur à ionisation de flamme.

Les colonnes utilisées sont en acier inoxydable et remplies de noir de carbone graphitisé STERLING MTG, en provenance de la Cabot Company, Boston, Mass, de surface spécifique mesurée par méthode BET, 8.7 $m^2/g$. On utilise une granulométrie de 160-200$\mu$. Dans ces conditions, une colonne de 2 m contient 2,5 g de phase environ.

On a choisi comme gaz vecteur l'hélium à cause de son comportement idéal en phase gazeuse et ce gaz est purifié des éventuelles traces d'oxygène qui altèreraient les performances du noir STERLING par passage dans une précolonne de graphite, placée en amont de l'injecteur et chauffée à 200°C. Les résultats sont reproductibles à 10 % près d'une colonne à une autre, mais, sur une même colonne, l'erreur commise sur la mesure du volume de rétention est d'environ 1 %. Nous présentons dans cet ouvrage des résultats, moyennes des résultats obtenus sur différentes colonnes. On a estimé l'erreur commise sur l'énergie d'adsorption mesurée à 0.2 kcal/mole.

II.4.2 - Chromatographe de précision :

Les mesures de capacité calorifique nécessitent comme on l'a vu une grande précision sur la mesure des temps de rétention et des paramètres opératoires, température, pression d'entrée et de sortie de la colonne. Un appareil spécialement conçu au laboratoire pour des mesures de précision[13] a été utilisé . La température de la colonne, placée dans un bain d'huile est contrôlée à $\pm$ 0,01°C. La stabilité de la pression de sortie de la colonne est obtenue à $\pm$ 0.3 mb en plaçant le détecteur à ionisation de flamme dans un réservoir de gaz à pression controlée ( $\sim$ 1100 mb). La perte de charge dans la colonne est maintenue constante à $\pm$ 0.015 mb à l'aide d'un contrôleur de pression Texas Instrument. Les volumes morts de cet appareil ont été réduits au maximum; ils sont estimés à 20 µl dans leur ensemble. Les colonnes utilisées sont de même nature que les précédentes. Les déterminations de capacité calorifiques ont été faites sur trois échantillons de noir de carbone graphitisé : du STERLING MTG ($A_o$= 8.7 $m^2/g$) du STERLING FTG ($A_o$= 12.7 $m^2/g$) qui nous ont été fournis gracieusement par W.R. Smith (Cabot) et du STERLING FTG traité sous hydrogène à 1000°C, de surface spécifique $A_o$= 12.5 $m^2/g$ et qui nous a été donné par F. Bruner (Université de Rome).

Un grand soin a été apporté pour se prémunir contre l'entrée d'oxygène dans l'appareil, par l'utilisation d'un tamis moléculaire et en purgeant l'appareil avant tout usage.

L'échantillon injecté est d'environ 0.1 µg, une vanne Carlo Erba nous a permis de réaliser des injections reproductibles du mélange Méthane-soluté.

Les pics obtenus sont enregistrés sur une perforatrice Facit à une cadence de 5 enregistrements par seconde. Le temps d'injection est connu à 30 msec près et le temps de rétention est déterminé comme le centre de gravité du pic d'élution. Les pics enregistrés sont très symétriques, ce qui est dû à la grande homogénéité

de l'adsorbant et peuvent être classés dans la première catégorie des traitements simulés étudiés par Goedert et Guiochon[15].

Un problème a surgi lors de la détermination du temps de passage d'un composé non retenu. Le méthane a été utilisé, mais, en réalité, parce qu'il est le gaz le moins adsorbable détectable par une ionisation de flamme.
Nous avons étudié l'adsorption du méthane sur graphite en remplaçant le détecteur à ionisation de flamme par un catharomètre et en prenant de l'hydrogène comme gaz vecteur. Dans ces conditions, nous avons observé l'élution d'un mélange hélium-méthane.
Aux températures où nous opérons, l'hélium n'est pas retenu sur le graphite comme le montrent les calculs de thermodynamique statistique de Steele[4]. A partir de mesures statiques de l'adsorption du méthane sur noir de carbone graphitisé[16,17] et de mesures chromatographiques de son temps de rétention sur graphite[18], on a pu extrapoler le temps de rétention du méthane dans le domaine de températures qui nous occupe.
L'accord entre les données de la bibliographie et nos mesures est excellent. La mesure du facteur de capacité $k'_m$ du méthane en fonction de la température nous a permis de connaître sa chaleur isostérique d'adsorption. Une analyse par régression de l'erreur aléatoire introduite sur $\overline{\Delta Cp}$ conduit à une erreur absolue de $\pm$ 0.03 cal/mole/°K pour les STERLING MTG et FTG traités à l'hydrogène.

Vue l'importance de la correction dûe à la rétention du méthane ( $\overline{\Delta Cp}$ = 6.25 cal/mole/°K avec correction, $\overline{\Delta Cp}$ = 5.79 cal/mole/°K sans correction pour le n-pentane adsorbé sur graphite) nous nous sommes posé la question de savoir si le fait d'utiliser l'hydrogène comme gaz vecteur ne perturbait pas la surface de graphite puisque l'hydrogène est lui-même un gaz adsorbable. Un calcul simple dans lequel nous tenons compte de l'aire occupée par une

molécule d'hydrogène sur la surface du graphite a montré que cette dernière adsorption était négligeable (Cf. annexe III). La correction du temps du méthane s'est donc faite par la formule

$$t_o = t_m \cdot \frac{1}{1 + k'_m} \qquad \text{(II-21)}$$

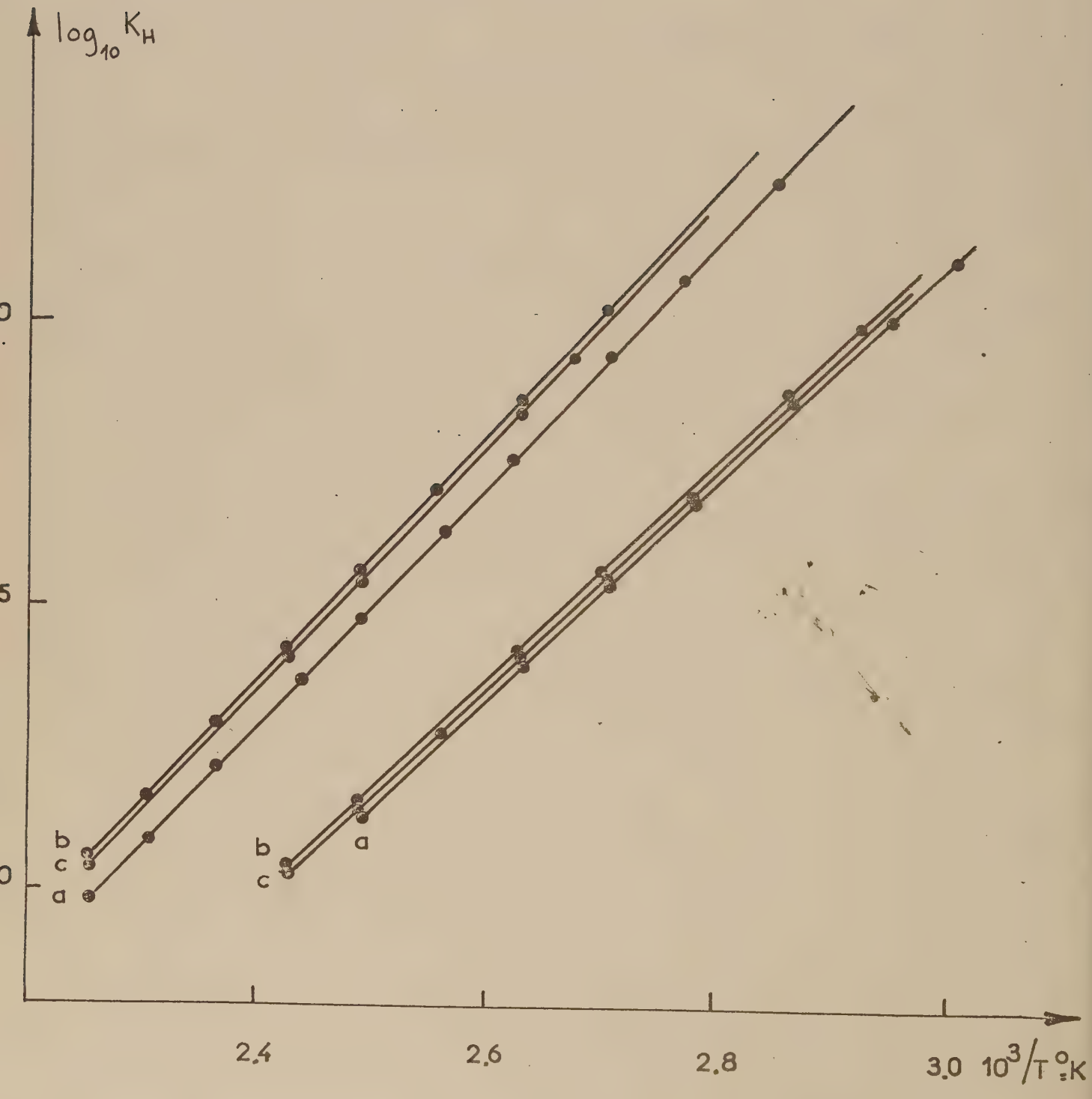
où $R.\mathrm{Ln}\ k'_m = a' + b'/T$ (II-22)

a' =-18.068, b' = 2885 pour le STERLING MTG

et a' = - 13.091, b' = 2727 pour le STERLING FTG traité sous hydrogène.

Le problème des erreurs instrumentales a été traité en détail par Goedert et Guiochon[13]. Nous nous sommes intéressés à leur influence sur la mesure de $\overline{\Delta Cp}$. Des tests ont été accomplis qui simulaient des fluctuations de température de 0.01°C et une précision dans la détermination de la température de $\pm$ 0.05°C; les variations qui en résultaient de $\overline{\Delta Cp}$ étaient très faibles et négligeables par rapport à la moyenne des erreurs de mesure. Dans ces dernières, deux erreurs systématiques peuvent avoir une répercussion sur la détermination de k' à travers la mesure des temps de rétention : la constante de temps du système électronique et le temps passé par les substances dans les volumes morts de l'appareil. Nous avons montré dans l'annexe III (tableau 4) que lorsqu'on simule ces effets, on ne modifie pas sensiblement la variation de Ln k' en fonction de la température et que,par conséquent, la capacité calorifique n'est pas influencée.
Nous pourrons donc conclure que dans les conditions où nous avons travaillé et à la précision des mesures qui ont été faites, le facteur correctif important est la correction du temps du méthane due à son aptitude à être adsorbé et que les erreurs systématiques dues à l'appareillage lui-même ont peu d'influence sur la précision de la détermination de la capacité calorifique.

FIGURE II-2 : Variation du coefficient d'adsorption de Henry ( $\mu$mole/$m^2$. mmHg) avec la température pour le pentane normal et le benzène adsorbés sur noir de carbone graphitisé.
a) Sterling MTG
b) Sterling FTG
c) Sterling FTG, traité sous $H_2$ à 1000°.



## II-5. RESULTATS

### II.5.1. - Détermination de la capacité calorifique du benzène et du pentane normal :

#### II.5.1. a : Technique de mesure :

Nous avons mesuré la capacité calorifique du benzène et du pentane normal sur noir de carbone graphitisé en opérant de la façon suivante : à chaque température, on réalise 6 injections consécutives du mélange soluté-méthane et on obtient donc 6 temps d'élution du méthane et 6 temps d'élution du soluté d'où 6 valeurs de k'. Nous avons fait varier la température en la baissant de 10 en 10 degrés. Un "point de retour" à la température la plus élevée a été mesuré qui nous a permis de vérifier la stabilité du k' en fonction du temps. La Figure II-2 illustre les variations du coefficient de Henry ramené à l'unité de surface en fonction de la température pour chaque adsorbant et chaque adsorbat considéré. L'écart-type des mesures de $\log_{10} k'$ se situe entre 2 et 5 $10^{-4}$. A première vue il semble que la courbe $\log K_H = f(1/T)$ est bien représentée par une droite. La figure II-3 montre l'importance des erreurs systématiques $\Delta \log_{10} K_H$ entre les valeurs expérimentales et les résultats de l'interpolation linéaire obtenue par la méthode des moindres carrés pour le benzène. Des résultats analogues sont présentés pour le pentane normal (Fig. II-4). Sur les figures II-3 et II-4, les cercles représentent les valeurs calculées à partir de l'équation II-17.

Nous avons étudié dans l'annexe III l'importance des erreurs aléatoires. Elles sont évaluées à 5 - 10 % sur $\overline{\Delta Cp}$ dans le cas du STERLING FTG traité sous $H_2$ mais dans des conditions plus favorables, elles se réduisent à 2,5 %.

FIGURE II-3:

Déviation par rapport à l'interpolation linéaire des valeurs expérimentales de $\log_{10} K_H$ en fonction de la température pour le benzène adsorbé sur noir de carbone graphitisé.

● valeurs calculées à partir de l'équation:

$$R.\mathrm{Ln}K_H = a + \frac{b}{T}$$

○ valeurs calculées à partir de l'équation:

$$R.\mathrm{Ln}K_H = a + \frac{b}{T} + \overline{\Delta C}_p.\mathrm{Ln}T \quad (II\text{-}17)$$

Les segments verticaux matérialisent la déviation relative standard pour chaque température. Elle est identique pour les valeurs calculées et mesurées.

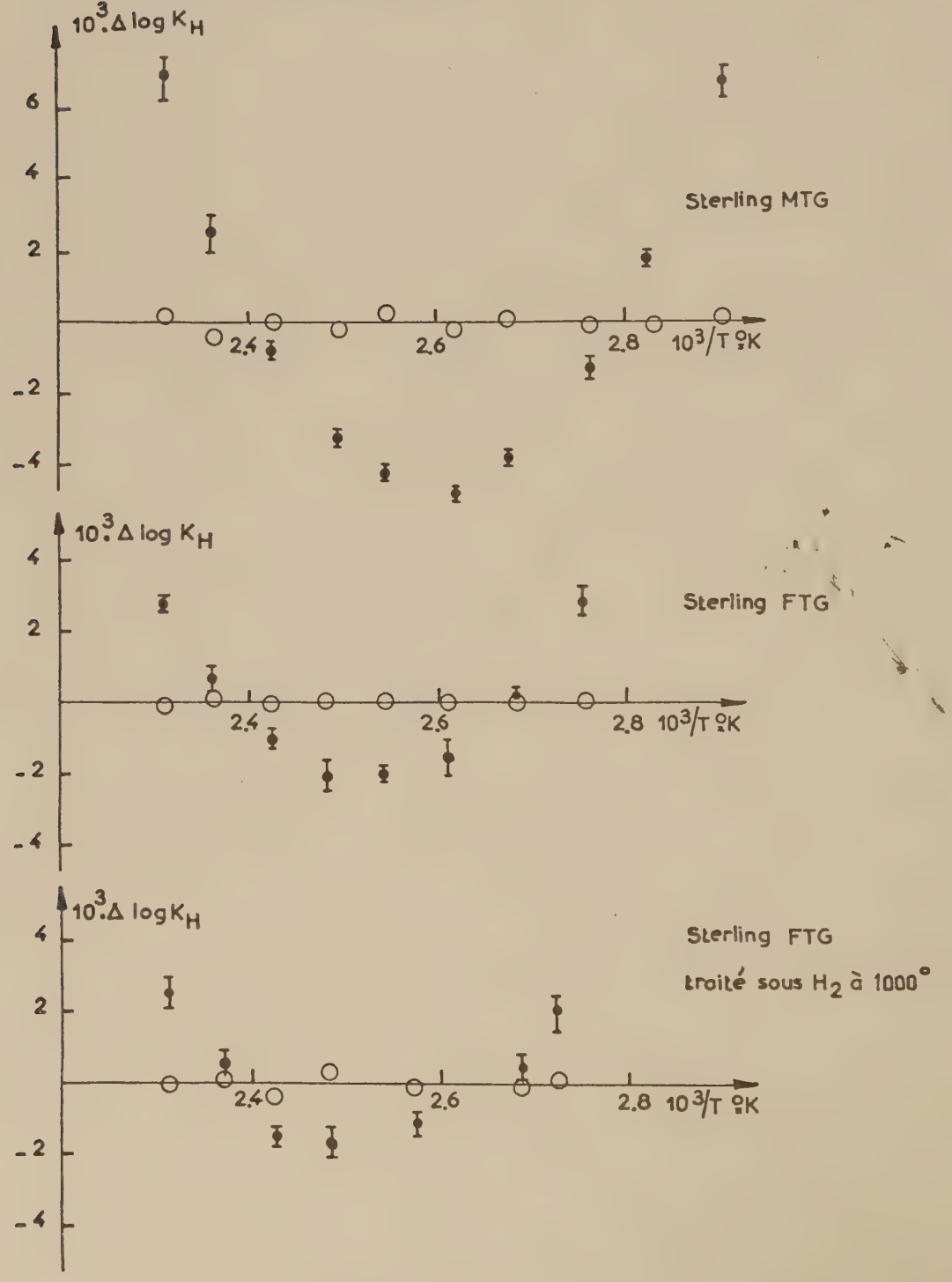


FIGURE II-4 : Cf. Figure 3 : pentane normal adsorbé sur noir de carbone graphitisé.

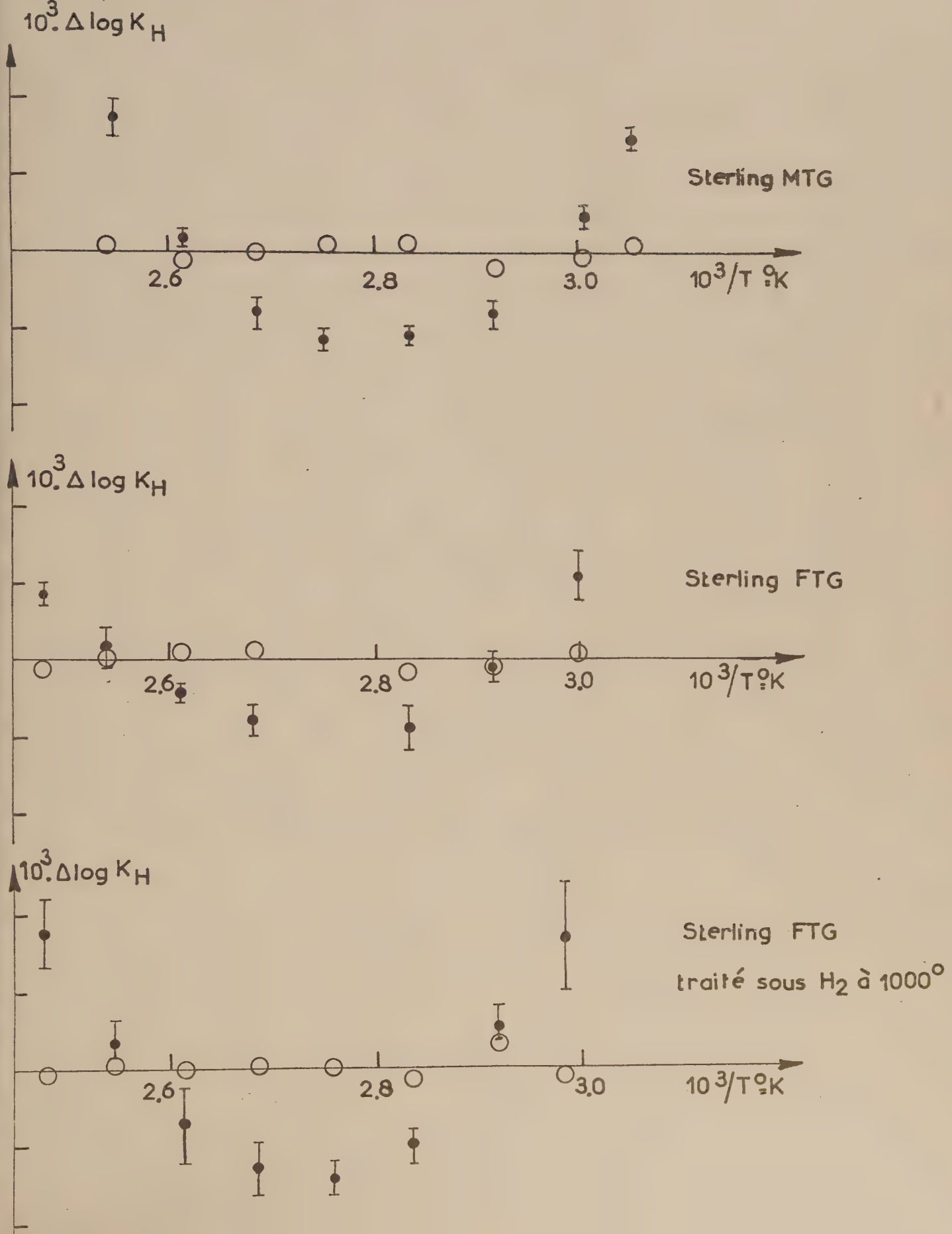


TABLEAU II-1 : Comparaison entre les résultats des méthodes de chromatographie en phase gazeuse et de calorimétrie. Adsorption du benzène sur noir de carbone graphitisé.

| | T°C | $K_H$ $\mu mole/m^2 . mmHg$ | $q_{st}$ kcal/ mole |
|---|---|---|---|
| STERLING MTG (chromato.) | 100 | 0.060 | 9.9 |
| | 49.6[a] | 0.49 | 10.3 |
| | 20[a] | 2.57 | 10.5 |
| STERLING FTG (chromato.) | 100 | 0.073 | 10.1 |
| | 49.6[a] | 0.62 | 10.4 |
| | 20[a] | 3.30 | 10.6 |
| STERLING FTG traité sous $H_2$. (chromato.) | 100 | 0.070 | 10.0 |
| | 49.6[a] | 0.58 | 10.3 |
| | 20[a] | 3.01 | 10.4 |
| Réf: ROSS | 49.6 | 0.52 | 9.25[b] |
| Réf: KISELEV | 20 | 3.59 | 10.2[b] |

a : valeurs expérimentales extrapolées à température inférieure.

b : valeurs expérimentales extrapolées à taux de couverture nul.

### II.5.1. b : Non idéalité de la phase adsorbée - Importance des intéractions adsorbat-adsorbat :

Les effets dus à la quantité injectée sont négligeables tant que la variation de k' est du même ordre que les erreurs de mesure. On peut donc supposer l'isotherme d'adsorption linéaire dans le domaine de températures où l'on travaille.
Un calcul nous a montré que le taux de couverture était inférieur à $10^{-3}$ à l'entrée de la colonne et à $10^{-4}$ à la sortie de la colonne. Nos mesures sont donc faites dans un domaine de concentrations 100 fois plus faibles que les mesures statiques. Si l'on caractérise les interactions adsorbat-adsorbat par le second coefficient du viriel $B_{2D}$ de l'équation II-2 modifiée :

$$\ln V_A = \ln K_H RT + 2 B_{2D} n_S + 2 B_{12} \frac{\pi_o}{RT} \cdot \frac{3}{4} \frac{(\pi_i/\pi_o)^4 - 1}{(\pi_i/\pi_o)^3 - 1} \qquad \text{II-23}$$

où $\pi_i$ et $\pi_o$ sont les pressions d'entrée et de sortie de la colonne et $B_{12}$ le second coefficient du viriel caractérisant les interactions soluté-gaz vecteur dans la phase gazeuse, $B_{2D}$ peut être évalué à $-4.5 \cdot 10^4$ $m^2$/mole à partir des données expérimentales de Ross et Olivier[19] pour le benzène adsorbé sur noir de carbone graphitisé. Le terme correctif dû aux interactions adsorbat-adsorbat est $2 B_{2D} \cdot n_S < -3.10^{-5}$ pour les colonnes utilisées, ce qui est négligeable dans nos mesures. Ces conclusions rejoignent celles de Blu, Jacob et Guiochon[12] sur le système n $C_7$-graphite.
On notera en outre le bon accord entre les valeurs des mesures statiques de Ross et Olivier[19] et nos mesures chromatographiques de l'adsorption du benzène sur noir de carbone graphitisé. (Cf. Table II-1).

### II.5.1. c : Non idéalité de la phase gazeuse :

Si l'on évalue le dernier terme de l'équation II-23, on le trouve égal à $2.10^{-3}$ dans les conditions où nous travaillons. Sa répercussion sur la valeur de $\overline{\Delta Cp}$ est cependant 5 fois plus faible que les erreurs de mesures sur ln k' et la valeur de $\overline{\Delta Cp}$ ne croît que de 0.5 % quand on considère la correction de la non idéalité en phase gazeuse. On peut supposer l'idéalité de cette dernière, la répercussion de sa non idéalité sur le résultat final étant négligeable.

### II.5.1. d : Résultats expérimentaux - Comparaison avec les résultats de la bibliographie :

La chromatographie en phase gazeuse nous a fourni un outil suffisamment précis pour nous permettre la mesure des fonctions thermodynamiques de l'adsorption à taux de couverture nul. Dans ces conditions, nous avons vu que la non idéalité tant des phases adsorbée que gazeuse n'avait pas à être envisagée.
Les mesures du coefficient d'adsorption de Henry par cette technique sont en général en assez bon accord avec les mesures d'autres auteurs[20] sur STERLING FTG. Si elles sont un peu plus faibles que celles de ces derniers auteurs sur STERLING MTG, elles sont cependant en bon accord avec les résultats de Ross et Olivier[19]. Ces différences peuvent s'expliquer par l'imprécision de la détermination de la surface spécifique de l'adsorbant par la méthode BET mais n'ont aucune répercussion sur la détermination de la capacité calorifique. Les mesures de chaleur isostérique d'adsorption sont eux aussi en bon accord avec les valeurs de la bibliographie. Ces résultats sont présentés dans le Tableau II-1.

Il est intéressant de comparer les valeurs que nous avons obtenues de la variation de la capacité calorifique due à l'adsorption du benzène sur noir de carbone graphitisé avec ceux de Berezin et

Kiselev[21,22].

Dans le Tableau II-2 figurent b, $\overline{\Delta Cp}$ et $\overline{q_{st}}$, valeur moyenne de la chaleur isostérique dans l'intervalle de températures étudié. Cette valeur se déduit de l'équation de la droite des moindres carrés qui approche les valeurs expérimentales log k' = f(1/T). Elle peut aussi être calculée à chaque température à partir de b et $\overline{\Delta Cp}$. Les mesures calorimétriques de la capacité calorifique molaire, Ca du benzène adsorbé sur noir de carbone graphitisé ont été conduites à des recouvrements compris entre 1 et 15 $\mu$mole/$m^2$ [21,22]. L'erreur commise sur Ca aux plus faibles taux de couverture est de 11 %[23]. Ce recouvrement est environ 1000 fois plus grand que celui qu'on atteint en chromatographie en phase gazeuse.

La valeur de Ca extrapolée au taux de couverture nul est de 24 cal/mole°K. Cette extrapolation n'est valable que dans la mesure où les interactions adsorbat-adsorbat sont faibles ce qui est bien le cas du benzène comme nous le verrons dans le chapitre suivant. A partir de l'équation[24] :

$$Cp = Cp^{\circ} + TP \cdot \frac{d^2B}{dT^2} \qquad \text{(II-24)}$$

et en exploitant les données de la référence[25] qui nous ont permis de connaître le terme $\frac{d^2B}{dT^2}$, connaissant $Cp^{\circ}$ = 19,25 cal/mole/°K[26], on peut calculer la valeur de la capacité calorifique du benzène vapeur à pression nulle : Cp = 18,37 cal/mole/°K. Les données de la bibliographie conduisent à une valeur de $\overline{\Delta Cp}$ à 20°C pour un noir de carbone graphitisé de surface spécifique 20 $m^2/g$ : $\overline{\Delta Cp}$ = 5,6 $\pm$ 2 cal/mole/°K. Cette valeur est en bon accord avec celle que nous avons mesurée sur échantillon de STERLING FTG et aussi avec les valeurs de Pierotti et Smallwood[27] obtenues à partir d'isothermes d'adsorption du benzène sur STERLING FTG. Comme on s'y attend, $\overline{\Delta Cp}$ ne varie pas avec le taux de couverture et a été trouvé égal à 5.5 $\pm$ 0.5 cal/mole/°K sur STERLING MTG, la valeur moyenne de la chaleur isostérique est plus faible et la capacité calorifique plus forte que sur STERLING FTG. Ceci semblerait indiquer que ce noir de carbone de surface spécifique plus faible

TABLEAU II-2 : Chaleur isostérique et capacité calorifique moyennes d'adsorption du benzène et du pentane normal sur différents échantillons de noirs de carbone graphitisés.

| Adsorbat | échantillon de noir de carbone graphitisé | $\overline{q_{st}}$ kcal/mole | b kcal/mole | $\overline{\Delta Cp}$ cal/mole/° |
|---|---|---|---|---|
| BENZENE | STERLING MTG | 9.78 ± 0.07 | 12.9 ± 0.1 | 8.1 ± 0.3 |
| | STERLING FTG | 9.98 ± 0.05 | 12.3 ± 0.1 | 5.8 ± 0.2 |
| | STERLING FTG traité sous $H_2$ | 9.83 ± 0.05 | 12.2 ± 0.2 | 6.0 ± 0.6 |
| PENTANE normal | STERLING MTG | 8.84 ± 0.03 | 11.1 ± 0.2 | 6.2 ± 0.5 |
| | STERLING FTG | 8.88 ± 0.04 | 10.8 ± 0.2 | 5.2 ± 0.7 |
| | STERLING FTG traité sous $H_2$ | 8.83 ± 0.06 | 11.5 ± 0.2 | 7.2 ± 0.6 |

possède une structure de surface différente. Nous n'avons cependant pas remarqué de différence dans les valeurs de $\overline{\Delta Cp}$ mesurées pour le pentane normal sur les différents échantillons de noir de carbone graphitisé.

Les valeurs que nous avons obtenues pour le pentane normal ne peuvent être atteintes par les méthodes de mesures classiques. Quand les interactions adsorbat-adsorbat ne sont plus négligeables et cela même à des taux de couverture moyens, ce qui est le cas de la plupart des hydrocarbures, la capacité calorifique molaire ne peut plus être extrapolée à taux de couverture nul. En effet l'isotherme d'adsorption du pentane normal, convexe dans la région des faibles pressions indique que les forces d'attraction latérale augmentent comme augmente le taux de couverture.

L'exemple du pentane illustre bien les possibilités offertes par la chromatographie en phase gazeuse de précision pour la mesure de grandeurs thermodynamiques telles que la capacité calorifique alors que les autres méthodes sont incapables de conclure.

### II.5.1 - e : Résultat du calcul de thermodynamique statistique :

Il est intéressant d'observer les résultats donnés par le calcul de thermodynamique statistique. On remarquera tout de suite que ce calcul n'a été fait que dans le cas du benzène à partir de l'expression du potentiel de Lennard-Jones et par intégration de l'équation II-4 . Un calcul similaire sur le pentane normal est actuellement impossible vu le nombre important de rotamères que présente ce composé. Le problème des isomères géométriques sera abordé dans le paragraphe suivant. Le calcul de thermodynamique statistique nous a fourni une valeur de $\overline{\Delta Cp}$ = 4.4 cal/mole/°K dans le domaine de température où nous avons travaillé. Cette valeur est plus faible de 1 cal/mole/°K que la valeur mesurée par chromatographie. Nous verrons dans la suite de ce chapitre que cet écart est dû au fait que l'intégration de l'équation II-4 ne suffit pas à représenter le comportement de la molécule adsorbée sur la surface

du graphite et que le modèle utilisé a besoin d'être amélioré.

## II.5.2 - Prédiction des grandeurs thermodynamiques d'adsorption d'hydrocarbures sur noir de carbone graphitisé :

### II.5.2 - a : Présentation :

Nous avons calculé par la méthode moléculaire statistique le volume de rétention et les grandeurs thermodynamiques d'adsorption de plusieurs séries de composés sur noir de carbone graphitisé. Nous avons limité notre étude au problème de l'adsorption de composés non polaires sur une surface non polaire, c'est-à-dire, ici, à l'adsorption d'hydrocarbures sur graphite : hydrocarbures aromatiques substitués ou non, hydrocarbures linéaires saturés ou non ($C_1$ - $C_4$).

La résolution de l'équation II-3 conditionne le calcul à priori du volume de rétention et des grandeurs thermodynamiques qui s'en déduisent.

Dans un premier temps, nous avons pensé que l'intégration directe de cette équation serait très générale et nous conduirait au volume de rétention quelque soit le type de composé étudié. Il n'en a rien été : un tel processus ne permet pas de prévoir les ordres d'élution non plus que les rétentions relatives des hydrocarbures auxquels nous nous sommes intéressés. La résolution de l'équation II-3 dépend fortement de la forme de la molécule adsorbée. En effet si l'on considère une molécule libre, elle possède six degrés de liberté externes de vibration-rotation : trois degrés de translation en XYZ, si X, Y et Z définissent ses axes principaux d'inertie, et trois degrés de rotation que l'on peut définir comme des rotations autour de chacun de ses axes principaux ou comme des rotations au sens d'Euler. Ces deux définitions sont d'ailleurs équivalentes et se ramènent à un changement de système d'axes (transformation unitaire).

Plaçons maintenant cette molécule dans le champ fortement anisotropique qui règne au voisinage de la surface du graphite. Nous avons supposé que les degrés internes de la molécule n'étaient pas affectés par le phénomène d'adsorption. Il reste donc à considérer ce que deviennent les six degrés de liberté externes : l'on considérera séparément les degrés de rotation et les degrés de translation. Les degrés de translation peuvent soit rester libres, soit être perturbés par la présence de la surface, soit être transformés en vibrations harmoniques; les degrés de rotation peuvent être conservés libres ou se transformer en rotation empêchée ou en oscillation harmonique. Les combinaisons de ces différents mouvements sont nombreuses mais il est possible d'éliminer d'emblée certaines d'entre elles si l'on tient compte de la forme de la molécule. Nous avons donc été amenés à considérer trois grandes familles de molécules : les molécules sphériques ou quasi-sphériques, les molécules planes ou quasi-planes, les molécules linéaires ou quasi-linéaires.

### II.5.2 - b : Modèles théoriques

#### — molécules sphériques ou quasi sphériques

Modèle A :

Dans le cas des molécules sphériques, on peut considérer que quelque soit l'orientation de la molécule sur la surface, on arrive à une même valeur du potentiel d'adsorption. Cette remarque conduit à l'intégration directe de l'équation II-3 dans laquelle $\phi$ est le potentiel de Lennard-Jones déjà défini . Nous appellerons ce processus : modèle A.

Modèle B :

On peut supposer que la molécule sphérique adsorbée voit son centre de gravité animé de vibrations harmoniques perpendiculaires à la surface de l'adsorbant. Ceci se traduit mathématiquement par un

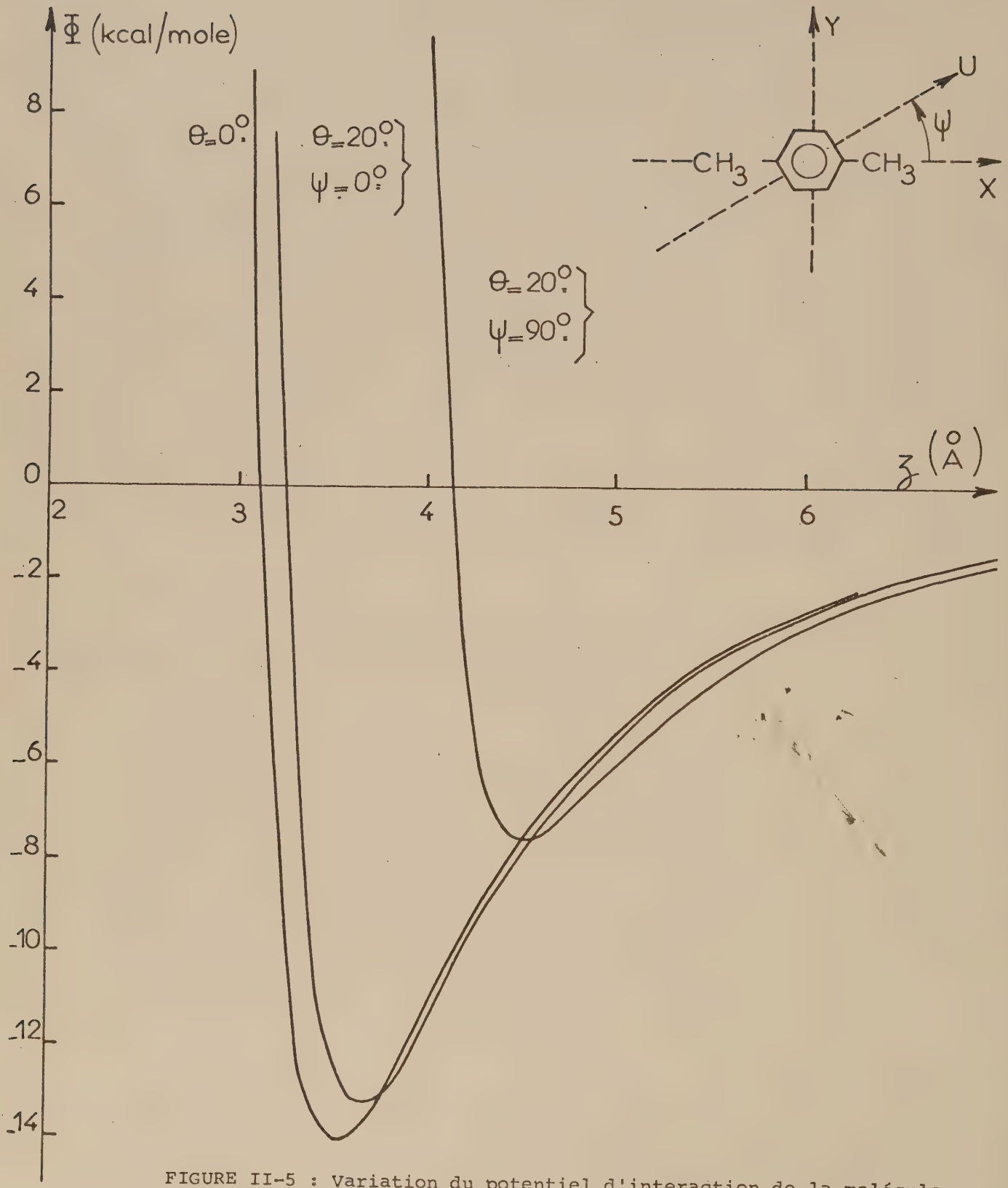



FIGURE II-5 : Variation du potentiel d'interaction de la molécule de paraxylène avec le graphite en fonction de l'orientation de la molécule sur la surface d'adsorbant.

développement limité du potentiel $\phi$ autour de la position d'équilibre du centre de gravité de la molécule $z = z_1(\theta, \Psi)$ [28] :

$$\phi = \phi_o + \frac{1}{2} \phi''_{z_1} (z - z_1)^2 \qquad \text{(II-25)}$$

A partir de cette expression du potentiel d'adsorption, on peut mener l'intégration de l'équation II-3 comme pour le modèle A.
On remarque que les modèles A et B sont très voisins : en effet, dans le modèle A, les mouvements de translation en x et y sont conservés mais le mouvement en z est perturbé par la présence du champ de surface suivant la loi de Boltzmann.
Les résultats obtenus à partir des deux modèles sont très proches, l'adsorption des molécules sphériques dont aucun élément de symétrie n'est priviligié par rapport à la surface de l'adsorbant est bien décrit par ces modèles. On remarquera que le potentiel d'interaction pourrait dépendre de la position de la molécule sur la surface du graphite. En effet on peut définir trois sites privilégiés dans le plan 001 du réseau graphitique sur lequel se fait l'adsorption[29] : le centre de l'hexagone, le sommet de l'hexagone et le milieu du côté de l'hexagone. La différence de potentiel a été trouvée sensible pour les molécules petites. Dès que les molécules atteignent une certaine taille, ce qui est le cas des molécules auxquelles nous nous intéressons, l'influence de ces sites est négligeable et le plan 001 se comporte comme un plan uniforme[3].

— Molécules planes et quasi-planes :

La variation du potentiel d'adsorption du paraxylène sur graphite en fonction de z, distance du centre de gravité de la molécule au plan de l'adsorbant, $\Theta$ et $\Psi$ son orientation par rapport à ce plan, présentée sur la figure (II-5), montre bien que le potentiel d'adsorption décroît très vite lorsqu'on s'éloigne de la surface de

l'adsorbant et qu'une molécule a une orientation préférentielle sur la surface. A l'état adsorbé une telle molécule place son plan moyen parallèle à la surface de l'adsorbant et oscille autour de sa position d'équilibre. Une telle observation nous a conduits à introduire deux modèles supplémentaires pour représenter le comportement des molécules planes ou quasi-planes sur la surface. Dans ces deux modèles, le plan moyen de la molécule est placé parallèlement à la surface de l'adsorbant et la molécule est animée de mouvements d'oscillation-vibration autour de sa position d'équilibre. L'oscillation du centre de gravité de la molécule perpendiculairement à la surface est conservée.

Modèle C :

Dans ce modèle, la rotation autour de l'axe de plus grand moment d'inertie, perpendiculaire au plan moléculaire, est libre et le plan oscille autour d'un axe qu'il contient. Définissons $\Theta$ comme l'angle du plan moléculaire et du plan de base de l'adsorbant; on peut écrire le développement limité du potentiel autour de la position d'équilibre ($z = z_o$, $\Theta = 0$) :

$$\Phi(z, \theta, \Psi) = \Phi_o + \frac{1}{2}\Phi''^{o}_{z^2}(z - z_o)^2 + \frac{1}{2}\Phi''_{\theta^2}(\Psi)\sin^2\theta \quad \text{(II-26)}$$

$\Phi''^{o}_{z^2}$ désigne la valeur de $\Phi''_{z^2}$ pour $z = z_o$.

Modèle D :

Ce modèle, très voisin du précédent, suppose que la molécule ne peut plus tourner librement autour de son axe perpendiculaire à son plan moléculaire. Une barrière de potentiel $V_o$ empêche cette rotation; elle est la différence entre les valeurs des énergies

potentielles lorsque chacun des axes du plan moléculaire est perpendiculaire à la surface. L'expression du potentiel d'adsorption se développe alors autour de la position d'équilibre ($z = z_o$, $\theta = 0$, $\Psi = 0$) de la façon suivante :

$$\phi(z, \theta, \Psi) = \phi_o + \frac{1}{2}\phi''^{\circ}_{z^2}(z - z_o)^2 + \frac{1}{2}\phi''^{\circ}_{\theta^2}\sin^2\theta + V_o \sin^2\Psi \qquad \text{(II-27)}$$

$\phi''^{\circ}_{\theta^2}$ est la valeur de la dérivée lorsque la molécule oscille autour de son axe de plus faible moment ($\Psi = 0$).

— Molécules linéaires ou quasi-linéaires :

De même que, lorsque l'on a affaire à une molécule plane, on définit son plan comme élément priviligié, on fait intervenir un axe dit de quasi-linéarité lorsque l'on considère une molécule linéaire ou quasi-linéaire. Cet axe est défini comme celui de plus faible moment d'inertie. On conçoit bien que dans le champ fortement anisotropique qui règne au voisinage de l'adsorbant, de telles molécules placent leur axe de quasi-linéarité parallèle à la surface de l'adsorbant. On suppose toujours que le centre de gravité de la molécule est animé d'oscillations harmoniques perpendiculaires à la surface. Les mouvements de translation en x et y ne sont pas modifiés. Les mouvements de rotation autour de chacun des axes se transforment en oscillations harmoniques, en rotation empêchée ou restent libres. Ceci offre de nombreuses possibilités mais seules quatre d'entre elles méritent d'être considérées. En effet, si, dans la position d'équilibre de la molécule, les axes OX et OY sont à peu près parallèles à la surface, on conçoit qu'il est plus facile à la molécule de tourner dans un plan parallèle à la surface autour de OZ que dans des plans perpendiculaires à la surface de l'adsorbant autour de OX ou OY. Nous avons distingué deux types de modèles suivant que le mouvement autour de OZ est une rotation libre (E) ou une oscillation harmonique (F).

Dans les deux cas, le mouvement autour de OX peut être une rotation empêchée (a) ou une oscillation harmonique (b). Les modèles Ea et Eb dont les équations II-28 et II-29 rappellent les expressions du potentiel ont été introduites par Kiselev et ses collaborateurs[30,31], qui les ont appliquées à l'étude des molécules linéaires telles que $H_2$, $D_2$ ou $N_2$. Leurs conclusions sont en faveur du modèle Ea.

$$\text{Ea:}\quad \Phi = \Phi_o + \frac{1}{2}\,\Phi''_{z^2}\,(z - z_o)^2 + V_\theta \cos^2\theta \qquad \text{(II-28)}$$

$$\text{Eb:}\quad \Phi = \Phi_o + \frac{1}{2}\,\Phi''_{z^2}\,(z - z_o)^2 + \frac{1}{2}\,\Phi''_{\theta^2}\,\pi/2\cos^2\theta \qquad \text{(II-29)}$$

Nous avons introduit deux modèles se distinguant des précédents par la contribution au mouvement global de la molécule d'une oscillation harmonique autour de OZ, l'axe de quasi-linéarité, afin de tenir compte du fait que la molécule n'est parfois pas vraiment linéaire mais quasi linéaire pouvant s'inscrire dans un rectangle très étroit et qu'elle ne peut alors plus tourner librement autour de son axe vertical.
Les équations des développements du potentiel d'adsorption correspondant à ces deux comportements sont les suivantes :

$$\text{Fa :}\quad \Phi = \Phi_o + \frac{1}{2}\,\Phi''_{z^2}\,(z - z_o)^2 + V_\theta \cos^2\theta + \frac{1}{2}\,\Phi''_{\psi^2}\sin^2\psi \qquad \text{(II-30)}$$

$$\text{Fb :}\quad \Phi = \Phi_o + \frac{1}{2}\,\Phi''_{z^2}\,(z - z_o)^2 + \frac{1}{2}\,\Phi''_{\theta^2}\,\pi/2\cos^2\theta + \frac{1}{2}\,\Phi''_{\psi^2}\sin^2\psi$$

(II-31)

Le tableau II-3 résume la transformation de chacun des degrés externes de liberté de la molécule lors du processus d'adsorption.
L'expression du potentiel d'adsorption est donc développée en fonction de la nature géométrique de la molécule adsorbée, ceci afin

Tableau II-3 : Représentation simplifiée des degrés de liberté d'une molécule à l'état adsorbée dans les hypothèses introduites par les modèles présentés dans ce travail.

| Mouvement / Modèle | Translation | | | Rotation | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $T_X$ | $T_Y$ | $T_Z$ | $R_X$ | $R_Y$ | $R_Z$ |
| A | conservée | conservée | perturbée par le champ de surface | perturbée | perturbée | perturbée |
| B | conservée | conservée | vibration harmonique | perturbée par le champ de surface | perturbée | perturbée |
| C | conservée | conservée | vibration harmonique | oscillation harmonique | oscillation harmonique | libre |
| D | conservée | conservée | vibration harmonique | oscillation harmonique | oscillation harmonique | empêchée |
| Ea | conservée | conservée | vibration harmonique | empêchée | libre | libre |
| Eb | conservée | conservée | vibration harmonique | oscillation harmonique | libre | libre |
| Fa | conservée | conservée | vibration harmonique | empêchée | libre | oscillation harmonique |
| Fb | conservée | conservée | vibration harmonique | oscillation harmonique | libre | oscillation harmonique |

de tenir compte du comportement de cette dernière sur la surface de l'adsorbant. Cette démarche se justifie bien si l'on observe le phénomène suivant : le potentiel croît très vite en valeur absolue puis tend très vite vers zéro lorsque la molécule s'éloigne de la surface; la même remarque peut être faite lorsque la molécule s'oriente perpendiculairement à la surface. Il est donc tout à fait légitime d'utiliser une expression du potentiel qui n'est valable qu'au voisinage de la position d'équilibre, la probabilité des positions qui en sont éloignées étant très faible.
Une molécule étant classée dans une catégorie de molécules (sphérique , plane ou linéaire), le choix du modèle qui lui est le mieux adapté n'est pas simple. Aussi avons-nous appliqué de façon systématique chacun des modèles à la molécule étudiée.

### II.5.2 - c : Résultats théoriques - Comparaison avec l'expérience :

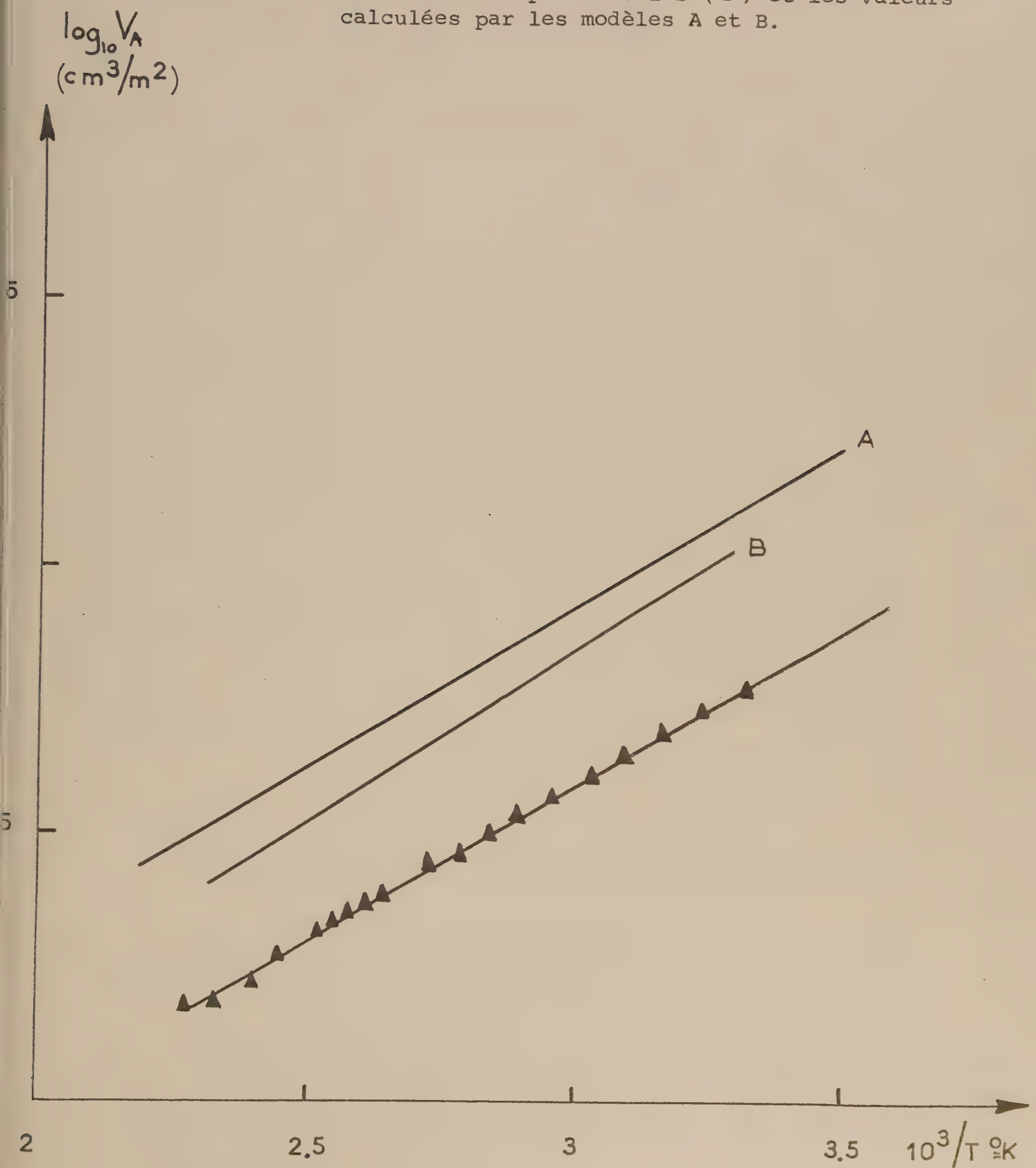
Lors de l'adsorption de molécules de masses égales sur une surface uniforme et non spécifique, le principal facteur déterminant la différence de rétention est la géométrie de la molécule. C'est d'elle que dépend le comportement de la molécule à l'état adsorbé et donc aussi les forces d'interaction entre ses atomes et la surface de l'adsorbant dont nous avons vu qu'elles sont fonctions de la distance adsorbat-adsorbant. L'expression du potentiel d'adsorption qui a été établie à partir de ces considérations a été traitéepar la méthode moléculaire statistique, ce qui nous a permis de calculer, "a priori", le volume de rétention, l'énergie libre et l'entropie d'adsorption de différentes familles de composés sur noir de carbone thermique graphitisé.

Une molécule sphérique : le méthane

La molécule de méthane, quoiqu'appartenant au groupe tétrahédrique, a été considérée comme une molécule sphérique, une variation de son orientation par rapport à la surface ayant une faible répercus-

FIGURE II-6 :

Variation du volume de rétention du méthane avec la température : comparaison entre les valeurs expérimentales (▲) et les valeurs calculées par les modèles A et B.



sion sur le potentiel d'interaction entre la molécule et la surface. Les modèles A et B donnant la même probabilité, au facteur de Boltzmann près, chacune des orientations de la molécule sur la surface, conduisent à des résultats très voisins comme le montre la Figure II-6. Il semble que les deux modèles soient équivalents ce qui est confirmé par les résultats que l'on obtient en les appliquant à d'autres catégories de molécules.
Ces modèles ne permettent cependant pas de prédire comme il faut la rétention du méthane.
Nous ne mettrons pas en cause la mesure de cette rétention qui a été conduite sur le chromatographe de précision mais nous observerons deux faits :
le premier est la petitesse de la molécule de méthane au regard des dimensions de la maille du réseau graphitique, qui nous amène à penser que la surface n'apparaît pas complètement homogène à la molécule de méthane et peut même présenter des sites d'adsorption plus forte. Le second fait est que la molécule de méthane bien que "sphérique" présente des positions sur la surface d'adsorbant énergétiquement plus confortables que d'autres et qu'elle aura tendance à placer trois de ses atomes d'hydrogène le plus près possible de la surface. Sa rotation sur la surface n'est donc pas complètement libre et nous pensons que la conjonction de ces deux remarques permet d'expliquer qualitativement la différence entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par le calcul à partir des modèles A et B.

Des molécules planes : les hydrocarbures aromatiques

Nous avons appliqué les modèles de potentiel introduits dans la partie théorique de ce travail à l'étude de séries homologues de composés aromatiques.
Le comportement du benzène, du naphtalène, du phénanthrène et de l'anthracène a été étudié antérieurement[28].
La séparation aisée du phénanthrène et de l'anthracène par chromatographie sur noir de carbone graphitisé a pu être expliquée en

supposant que le comportement de leurs molécules adsorbées sur graphite est bien décrit par le modèle D. Il a été démontré que ce sont les effets quantiques de vibration qui expliquent complètement les différences d'entropie d'adsorption de ces deux composés puisque leur potentiel d'adsorption est le même (Tableau II-4).

Une étude analogue a été menée sur les benzènes méthylsubstitués. Les modèles A,B,C et D ont été testés. Dans le Tableau II-5 sont présentés les coefficients d'adsorption, les énergies différentielles et les entropies calculés à partir de ces modèles ainsi que mesurés par chromatographie d'élution en phase gazeuse. On notera que le modèle D n'a pas été appliqué au benzène; ceci est dû à la grande symétrie de cette molécule qui a pour conséquence que la barrière de potentiel empêchant sa rotation dans son plan est nulle et donc que cette rotation est libre. On voit que les modèles A et B sont là encore très voisins.

Le modèle D ne décrit pas non plus avec assez de pertinence la rétention relative des composés étudiés et seul le modèle C prédit correctement leur ordre relatif de rétention.

En particulier, le modèle C est le seul à prévoir la valeur de la rétention relative du paraxylène et de l'orthoxylène dont la séparation peut être obtenue expérimentalement sur colonne capillaire de noir de carbone graphitisé[32]. On remarquera le bon accord entre la mesure et le calcul pour ce qui concerne l'énergie libre et l'entropie d'adsorption.

Cependant, si l'ordre de rétention et les rétentions relatives sont bien respectés, la rétention absolue n'est déterminée qu'à 25 % près. Ceci est dû au fait que cette grandeur est une fonction exponentielle de $\Delta\overline{U}$ et $\Delta\overline{S}$.

Une étude détaillée de l'adsorption de ces composés sur noir de carbone graphitisé est présentée en annexe II-2.

En annexe II-4 ont été étudiés les homologues méthylsubstitués du naphtalène. Nous présentons dans le Tableau II-6 une comparaison entre les modèles C et D. On voit que le modèle C ne décrit pas

| | Modèle | $\log_{10} V_A (cm^3/m^2)$ | $-\overline{\Delta U}$ (kcal/mole) | $-\overline{\Delta S}$ (cal/mole/°K) | Rétention relative |
|---|---|---|---|---|---|
| Phénanthrène $-\phi_o$ = 23.9 kcal/mole | A | 0.846 | 21.04 | 25.64 | 1 |
| | B | 0.833 | 21.09 | 25.77 | 1 |
| | C | 0.751 | 21.81 | 27.16 | 1 |
| | D | 0.453 | 21.11 | 27.53 | 1 |
| | Expérience | 0.39 | 20.8 | 27.4 | 1 |
| Anthracène $-\phi_o$ = 23.9 kcal/mole | A | 0.873 | 21.01 | 25.48 | 1.064 |
| | B | 0.861 | 21.07 | 25.61 | 1.067 |
| | C | 0.774 | 21.81 | 27.05 | 1.057 |
| | D | 0.558 | 21.11 | 27.05 | 1.274 |
| | Expérience | 0.48 | 20.9 | 27.1 | 1.230 |

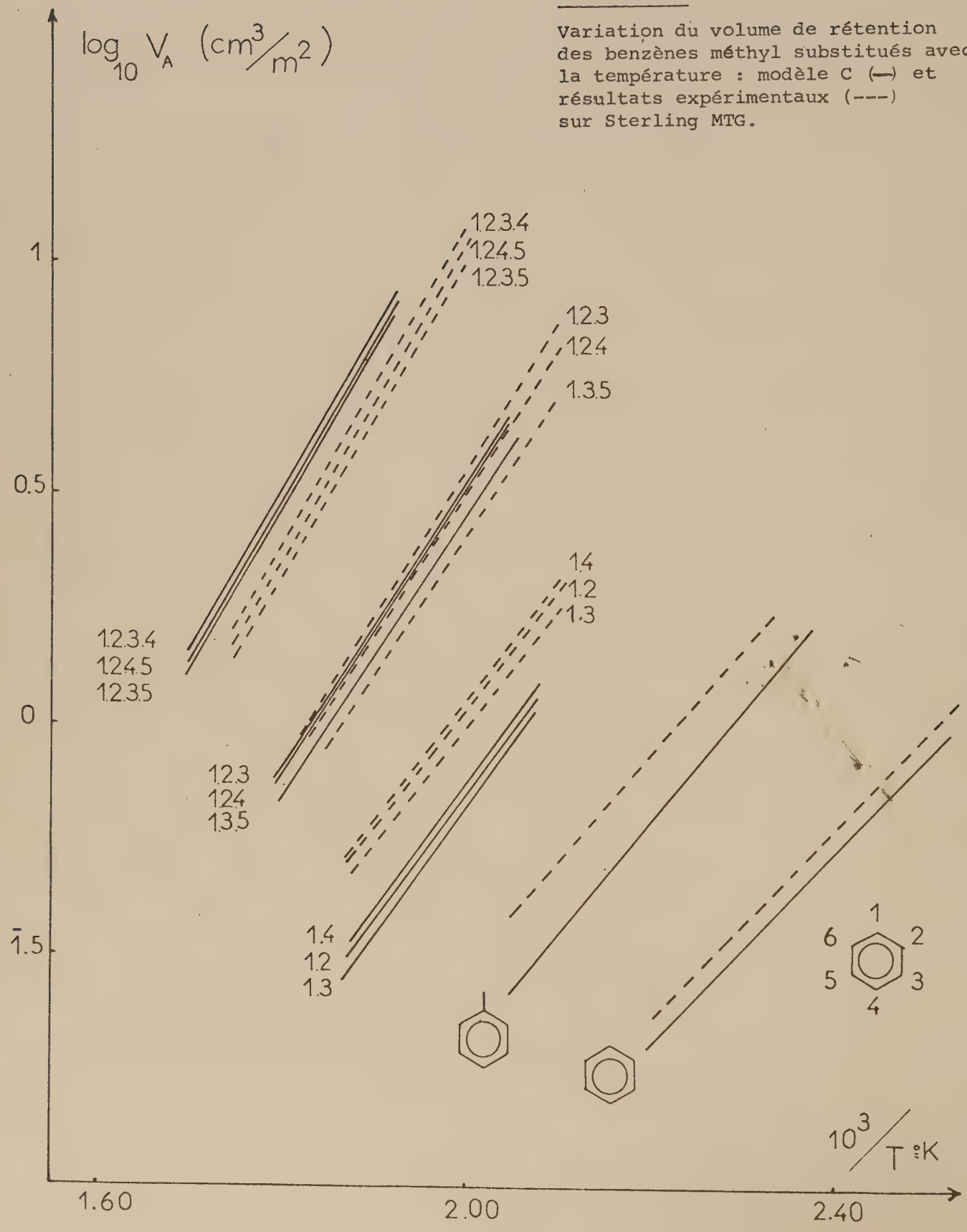
Tableau II-4 : Etude comparative des grandeurs thermodynamiques mesurées et calculées à partir des modèles de potentiel ABCD pour le phénanthrène et l'anthracène $\theta = 440°$. (28)

| Molécule | T°C | Modèle | $\log_{10} V_A$ ($cm^3/m^2$) | $-\overline{\Delta U}$ (kcal/mole) | $-\overline{\Delta S}$ (cal/mole/°) | $-\phi_o$ (kcal/mole) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Benzène | 100 | A | 0.522 | 9.73 | 23.70 | 10.74 |
| | | B | 0.509 | 9.78 | 23.90 | |
| | | C | 0.301 | 9.63 | 24.44 | |
| | | D | - | - | - | |
| | | Expérience | 0.304 | 9.1 | 22.94 | |
| Toluène | 150 | A | 0.494 | 11.25 | 24.35 | 12.33 |
| | | B | 0.481 | 11.32 | 24.56 | |
| | | C | 0.178 | 11.07 | 25.36 | |
| | | D | 0.012 | 10.65 | 25.12 | |
| | | Expérience | 0.305 | 10.6 | 23.72 | |
| m Xylène | 190 | A | 0.464 | 12.66 | 25.21 | 13.98 |
| | | B | 0.451 | 12.72 | 25.42 | |
| | | C | 0.253 | 12.60 | 26.06 | |
| | | D | 0.130 | 12.14 | 25.63 | |
| | | Expérience | 0.384 | 11.5 | 22.99 | |
| o Xylène | 190 | A | 0.615 | 13.00 | 25.27 | 13.98 |
| | | B | 0.604 | 13.07 | 25.47 | |
| | | C | 0.274 | 12.60 | 25.96 | |
| | | D | 0.126 | 12.14 | 25.64 | |
| | | Expérience | 0.437 | 11.3 | 23.52 | |
| p Xylène | 190 | A | 0.441 | 12.24 | 24.42 | 13.98 |
| | | B | 0.424 | 12.31 | 24.64 | |
| | | C | 0.283 | 12.60 | 25.92 | |
| | | D | 0.232 | 12.14 | 25.16 | |
| | | Expérience | 0.450 | 11.9 | 23.55 | |
| 135 TMB | 240 | A | 0.073 | 13.19 | 25.37 | 15.89 |
| | | B | 0.059 | 13.26 | 25.57 | |
| | | C | 0.301 | 14.36 | 26.62 | |
| | | D | 0.134 | 13.85 | 26.39 | |
| | | Expérience | 0.251 | 14.1 | 26.25 | |
| 124 TMB | 240 | A | 0.311 | 13.69 | 25.25 | 15.89 |
| | | B | 0.295 | 13.75 | 25.46 | |
| | | C | 0.343 | 14.36 | 26.42 | |
| | | D | 0.311 | 13.85 | 25.58 | |
| | | Expérience | 0.343 | 14.2 | 26.21 | |
| 123 . TMB | 240 | A | 0.543 | 14.51 | 25.81 | 15.89 |
| | | B | 0.531 | 14.58 | 26.00 | |
| | | C | 0.355 | 14.36 | 26.37 | |
| | | D | 0.175 | 13.85 | 26.20 | |
| | | Expérience | 0.381 | 14.1 | 25.72 | |
| 1235 TeMB | 280 | A | 0.277 | 15.19 | 26.20 | 17.77 |
| | | B | 0.265 | 15.26 | 26.38 | |
| | | C | 0.497 | 16.12 | 26.88 | |
| | | D | 0.356 | 15.57 | 26.53 | |
| | | Expérience | 0.335 | 14.9 | 25.49 | |
| 1245 TeMB | 280 | A | 0.295 | 15.21 | 26.15 | 17.77 |
| | | B | 0.282 | 15.27 | 26.33 | |
| | | C | 0.509 | 16.12 | 26.83 | |
| | | D | 0.430 | 15.57 | 26.20 | |
| | | Expérience | 0.366 | 15.5 | 26.37 | |
| 1234 TeMB | 280 | A | 0.488 | 15.61 | 26.00 | 17.77 |
| | | B | 0.475 | 15.68 | 26.19 | |
| | | C | 0.523 | 16.12 | 26.76 | |
| | | D | 0.399 | 15.57 | 26.33 | |
| | | Expérience | 0.410 | 15.6 | 26.42 | |

Tableau II-5 : Grandeurs thermodynamiques d'adsorption sur noir de carbone graphitisé du benzène et de ses dérivés méthyl-substitués mesurées par chromatographie et calculées

FIGURE II-7 :

Variation du volume de rétention des benzènes méthyl substitués avec la température : modèle C (—) et résultats expérimentaux (---) sur Sterling MTG.



| | Modèle | $\log_{10} V_A$ ($cm^3/m^2$) | $-\overline{\Delta U}$ (kcal/mole) | $-\overline{\Delta S}$ (kcal/mole/°) | $-\phi_o$ (kcal/mole) |
|---|---|---|---|---|---|
| Naphtalène | Exp | .296 | 14.8 | 25.46 | |
| | C | .324 | 15.03 | 25.70 | 16.68 |
| | D | .254 | 14.48 | 25.02 | |
| 1 Me N | Exp | .735 | 15.8 | 25.29 | |
| | C | .821 | 16.70 | 26.45 | 18.35 |
| | D | .667 | 16.15 | 26.16 | |
| 2 Me N | Exp | .781 | 16.0 | 25.29 | |
| | C | .824 | 16.70 | 26.43 | 18.35 |
| | D | .737 | 16.15 | 25.83 | |
| 1.8 DMN | Exp | 1.263 | 18.4 | 27.49 | |
| | C | 1.422 | 18.29 | 26.57 | 19.94 |
| | D | 1.233 | 17.74 | 26.44 | |
| 1.5 DMN | Exp | 1.271 | 18.4 | 27.51 | |
| | C | 1.411 | 18.29 | 26.62 | 19.94 |
| | D | 1.261 | 17.74 | 26.31 | |
| 1.4 DMN | Exp | 1.281 | 18.1 | 26.85 | |
| | C | 1.407 | 18.29 | 26.64 | 19.94 |
| | D | 1.262 | 17.74 | 26.31 | |
| 1.3 DMN | Exp | 1.298 | 18.4 | 27.41 | |
| | C | 1.400 | 18.29 | 26.67 | 19.94 |
| | D | 1.293 | 17.74 | 26.17 | |
| 1.6 DMN | Exp | 1.327 | 18.0 | 26.48 | |
| | C | 1.405 | 18.29 | 26.65 | 19.94 |
| | D | 1.337 | 17.74 | 25.97 | |
| 1.2 DMN | Exp | 1.344 | 18.6 | 27.48 | |
| | C | 1.415 | 18.28 | 26.59 | 19.94 |
| | D | 1.341 | 17.74 | 25.95 | |
| 2.6 DMN | Exp | 1.367 | 18.5 | 27.23 | |
| | C | 1.416 | 18.29 | 26.60 | 19.94 |
| | D | 1.396 | 17.74 | 25.70 | |
| 2.3 DMN | Exp | 1.386 | 18.3 | 26.76 | |
| | C | 1.413 | 18.29 | 26.61 | 19.94 |
| | D | 1.392 | 17.74 | 25.71 | |
| 1.3.7 TMN | Exp | 1.780 | 20.5 | 28.85 | |
| | C | 1.974 | 19.98 | 27.10 | 21.23 |
| | D | 1.724 | 19.03 | 26.52 | |
| 2.3.5 TMN | Exp | 1.815 | 20.6 | 28.87 | |
| | C | 1.988 | 19.98 | 27.04 | 21.23 |
| | D | 1.759 | 19.03 | 26.37 | |
| 2.3.6 TMN | Exp | 1.848 | 20.7 | 29.04 | |
| | C | 1.992 | 19.98 | 27.02 | 21.23 |
| | D | 1.851 | 19.03 | 25.95 | |

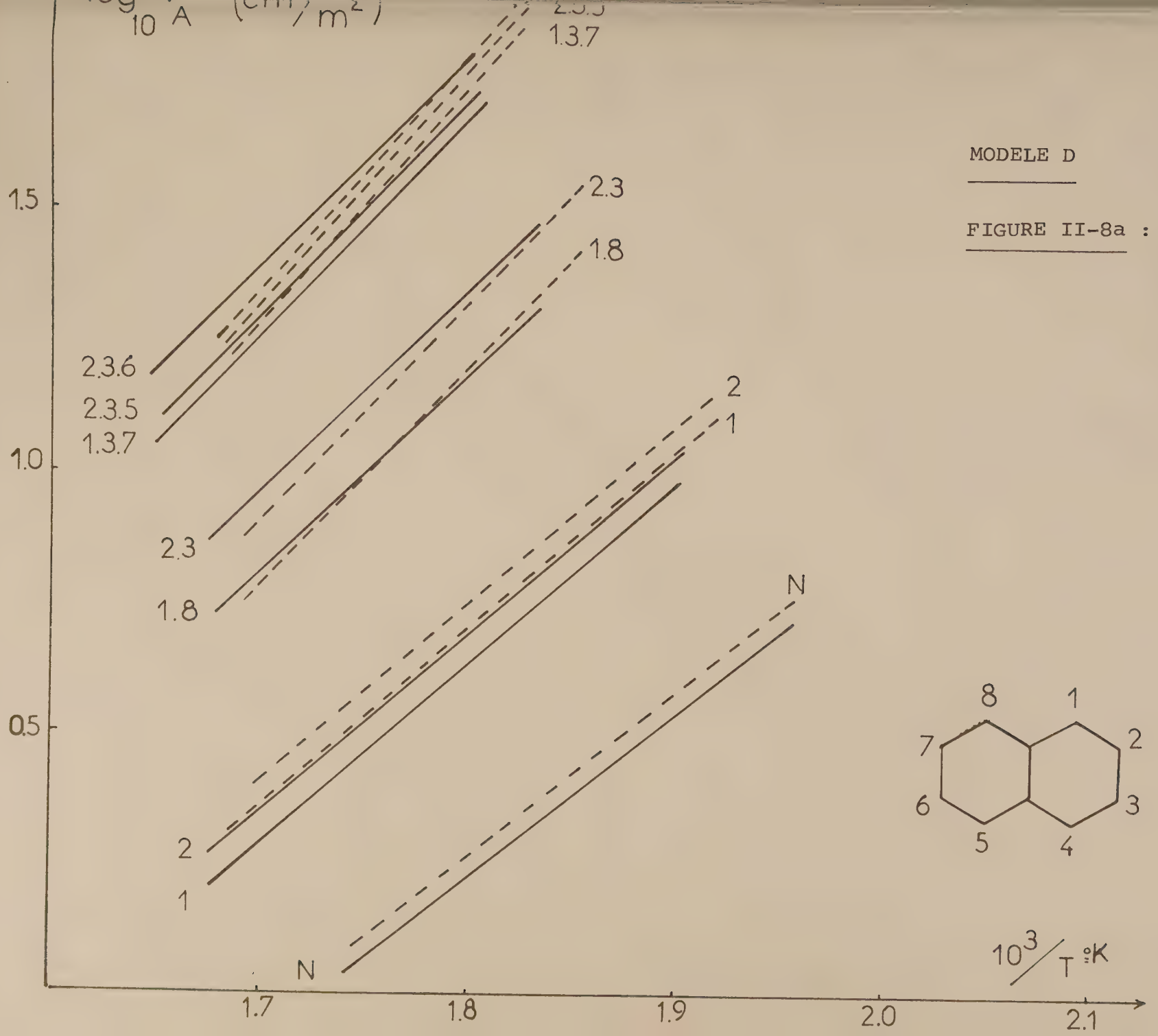
Tableau II-6 : Etude comparative des grandeurs thermodynamiques d'adsorption sur noir de carbone graphitisé mesurées et calculées à partir des modèles C et D ( $\theta$ = 280°C)

DMN = Diméthyl naphtalène

TMN = Triméthyl naphtalène.

| | Rétention relative mesurée | Rétention relative calculée modèle C | Rétention relative calculée modèle D |
|---|---|---|---|
| Naphtalène | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 1 Me Naphtalène | 2.75 | 3.14 | 2.59 |
| 2 Me Naphtalène | 3.06 | 3.16 | 3.04 |
| 1.8 DMN | 9.27 | 12.53 | 9.53 |
| 1.5 DMN | 9.44 | 12.22 | 10.16 |
| 1.4 DMN | 9.66 | 12.11 | 10.19 |
| 1.3 DMN | 10.05 | 11.91 | 10.94 |
| 1.6 DMN | 10.74 | 12.05 | 12.11 |
| 1.2 DMN | 11.17 | 12.33 | 12.22 |
| 2.6 DMN | 11.78 | 12.36 | 13.87 |
| 2.3 DMN | 12.30 | 12.27 | 13.74 |
| 137 TMN | 30.48 | 44.67 | 29.51 |
| 235 TMN | 33.04 | 46.13 | 31.99 |
| 236 TMN | 35.65 | 46.56 | 39.54 |

Tableau II-7 : Rétentions relatives des dérivés méthyl substitués du naphtalène - Etude comparative des modèles C et D et des résultats expérimentaux.




MODELE D

FIGURE II-8a : Variation du volume de rétention des méthylnaphthalène en fonction de la température. Modèle D (—) et résultats expérimentaux (---).

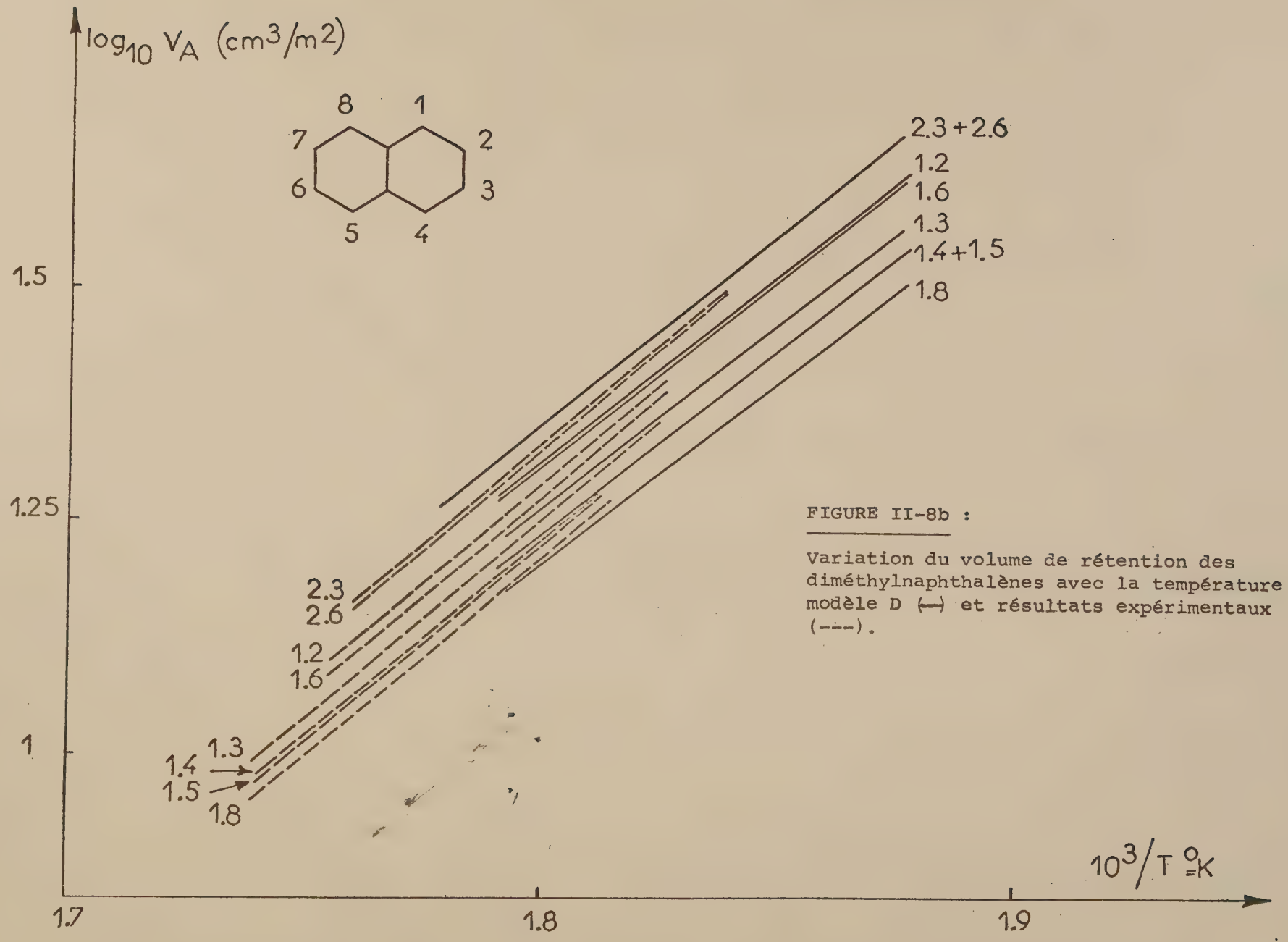
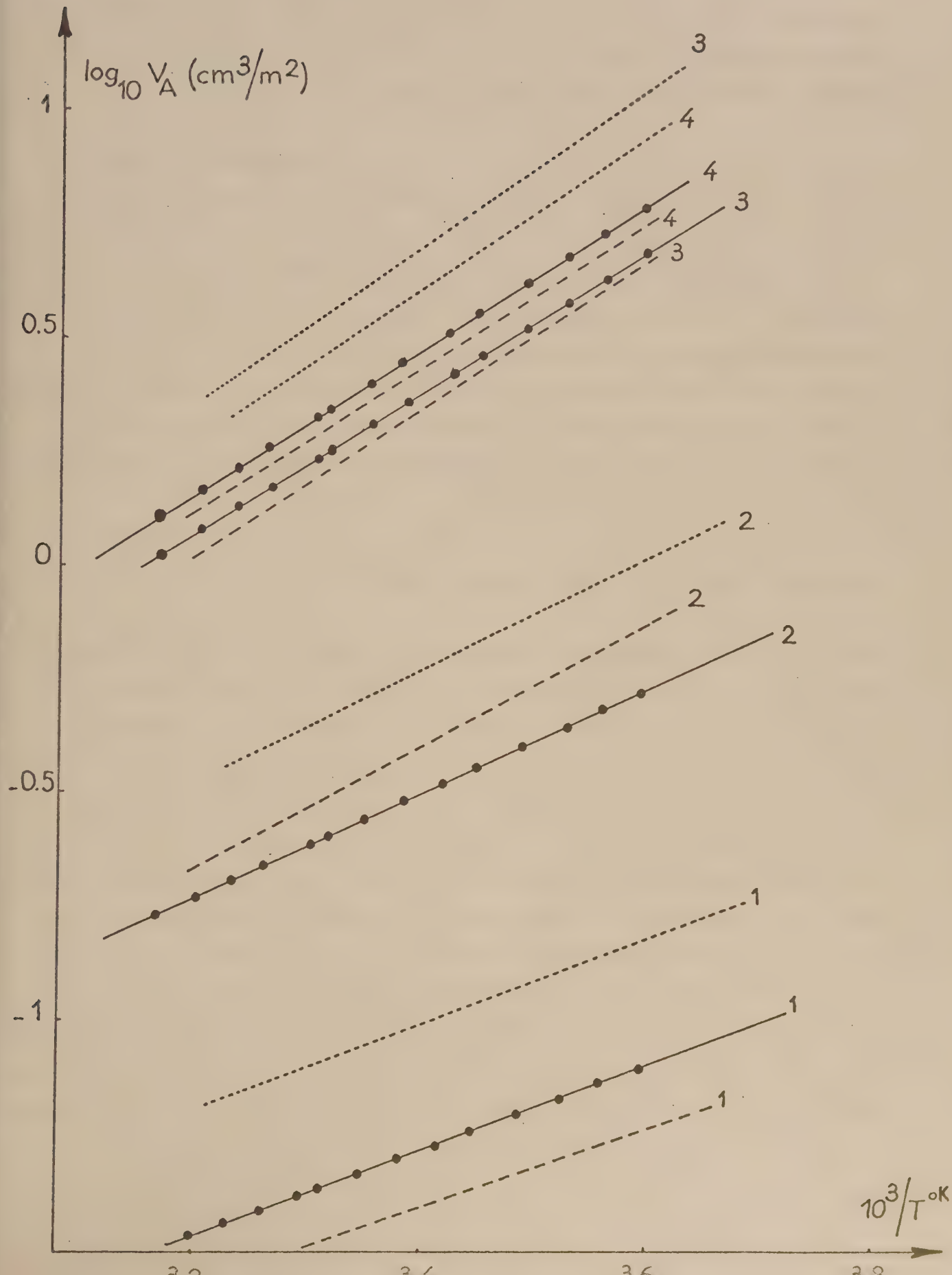



FIGURE II-8b :

Variation du volume de rétention des diméthylnaphthalènes avec la température : modèle D (—) et résultats expérimentaux (---).

FIGURE II-9 : Variation avec la température du volume de rétention des alcanes légers sur noir de carbone graphitisé :
(---) modèle A
(– –) modèle Fa
(——) valeurs expérimentales - Sterling MTG
1: éthane, 2: propane, 3: butène-2 cis, 4: butène-2 trans



bien l'ordre d'élution sur graphite des dérivés méthylés du naphtalène alors que le modèle D permet de prédire non seulement les rétentions relatives mais encore les rétentions absolues avec une bonne précision. Ceci est particulièrement apparent dans l'étude des diméthylnaphtalènes, qui sont assez nombreux et dont les volumes de rétention sont très voisins (Tableau II-7).

Il semble donc possible de décrire le comportement des molécules planes, ici aromatiques, lors du phénomène d'adsorption, par les modèles que nous avons introduits. Les résultats que nous avons obtenus confirment cependant l'importance de la géométrie de la molécule, le modèle C s'appliquant mieux à des molécules plus compactes et plus proches de la symétrie cylindrique comme le benzène et ses dérivés (Figure II-7) , le modèle D étant plus apte à décrire le comportement de molécules plus alongées comme le naphtalène, la rotation de la molécule dans son propre plan étant alors gênée. (Figure II-8a, II-8b).

Molécules linéaires : les alcanes légers

Notre étude des molécules linéaires ou quasi-linéaires a présenté deux étapes : dans un premier temps nous nous sommes intéressés aux molécules d'alcanes légers ne présentant pas d'isomérie de conformation, dans un second temps nous avons essayé de voir l'influence du phénomène d'adsorption sur l'équilibre conformationnel, aussi avons-nous étudié le butane et le butène-1.
Nous avons appliqué aux molécules d'éthane, de propane, de butènes 2-cis et 2-trans tous les modèles présentés dans ce mémoire. Les résultats de nos calculs sont présentés sur la table (II-9) et comparés aux résultats expérimentaux obtenus par chromatographie d'adsorption sur noir de carbone graphitisé. Les résultats du modèle B ne figurent pas dans ce tableau car ils sont encore une fois très proches de ceux du modèle A. Il est évident que le modèle Fa donne

des résultats très voisins des résultats expérimentaux alors que les autres modèles conduisent à des grandeurs thermodynamiques très éloignées des grandeurs expérimentales. On remarquera que le modèle A prédit un ordre de rétention des butènes-2 cis et 2 trans opposé à la réalité; le modèle Fa, en revanche, permet de prédire l'ordre de rétention correct de ces deux molécules et aussi leur rétention relative (V butène-2 trans/V butène-2 cis = 1.24 par le calcul, 1.25 par l'expérience).
Encore une fois nous avons calculé que le potentiel au minimum de ces deux composés était le même : 8,23 kcal/mole, et l'on peut dire, ici encore, que ce sont les effets de vibration qui permettent d'expliquer la séparation de ces deux isomères sur noir de carbone graphitisé. Aucun modèle ne représente très bien le comportement de la molécule de propane, ceci est très net sur la figure II-9. On peut expliquer cela par le fait que la molécule n'est ni franchement linéaire, ni totalement sphérique mais présente peut-être un caractère intermédiaire. Nous retiendrons cependant le modèle Fa comme le plus apte à représenter les molécules d'alcanes légers adsorbées sur graphite.

C'est donc ce modèle que nous avons appliqué à l'étude des molécules présentant une isomérie de conformation : le butane normal et le butène-1. On suppose en général, que les molécules dans leur état gazeux sont un mélange de conformères en équilibre. Dans la bibliographie[33], le butane est décrit comme un mélange de trois conformères stables : une forme trans, quasi plane et deux formes gauches se déduisant de la forme trans par une rotation azimuthale de $\pm$ 120° autour de la liaison C-C centrale. Ces deux dernières formes ont même énergie et la différence énergétique entre une forme gauche et la forme trans est évaluée à 650 $\pm$ 350 cal/mole.
Une description analogue est faite du butène-1 dont on connait trois conformères : une forme cis et deux formes obliques se déduisant de la forme cis par une rotation azimuthale de $\pm$ 120°[34]. La différence énergétique entre les conformations cis et oblique est de 150 $\pm$ 150 cal/mole.

| Molécule | | Modèle A | Modèle D | Modèle Ea | Modèle Eb | Modèle Fa | Modèle Fb | Expérience |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ethane | $\log_{10} V_A$ ($cm^3/m^2$) | - 0.997 | - | - 0.720 | - 1.184 | - 1.396 | - 1.860 | - 1.272 |
| | $-\overline{\Delta U}$ (kcal/mole) | 4.21 | - | 4.40 | 4.40 | 4.11 | 4.11 | 4.3 |
| | $-\overline{\Delta S}$ (cal/mole/°K) | 18.92 | - | 18.31 | 20.43 | 20.40 | 22.53 | 20.37 |
| Propane | $\log_{10} V_A$ | - 0.206 | - 1.143 | 0.451 | 0.090 | - 0.365 | - 0.725 | - 0.479 |
| | $\overline{\Delta U}$ | 5.59 | 5.83 | 6.41 | 6.41 | 6.12 | 6.12 | 5.3 |
| | $\overline{\Delta S}$ | 20.03 | 25.11 | 19.81 | 21.46 | 22.54 | 24.20 | 20.01 |
| Butène-2 cis | | | | | | | | |
| | $\log_{10} V_A$ | 0.740 | - 0.311 | 1.278 | 0.870 | 0.381 | - 0.027 | 0.414 |
| | $\overline{\Delta U}$ | 7.94 | 7.07 | 7.65 | 7.65 | 7.36 | 7.36 | 7.2 |
| | $\overline{\Delta S}$ | 23.70 | 25.54 | 20.26 | 22.12 | 23.37 | 25.23 | 22.69 |
| Butène-2 trans | | | | | | | | |
| | $\log_{10} V_A$ | 0.650 | - 0.122 | 1.278 | 0.820 | 0.475 | 0.017 | 0.511 |
| | $\overline{\Delta U}$ | 7.67 | 7.07 | 7.65 | 7.65 | 7.36 | 7.36 | 7.4 |
| | $\overline{\Delta S}$ | 23.19 | 24.68 | 20.26 | 22.35 | 22.94 | 25.03 | 22.99 |

Tableau II-9 : Grandeurs thermodynamiques d'adsorption des alcanes légers sur noir de carbone graphitisé - Comparaison entre les résultats théoriques obtenus à partir des modèles de potentiel étudiés dans ce travail et les résultats de chromatographie.

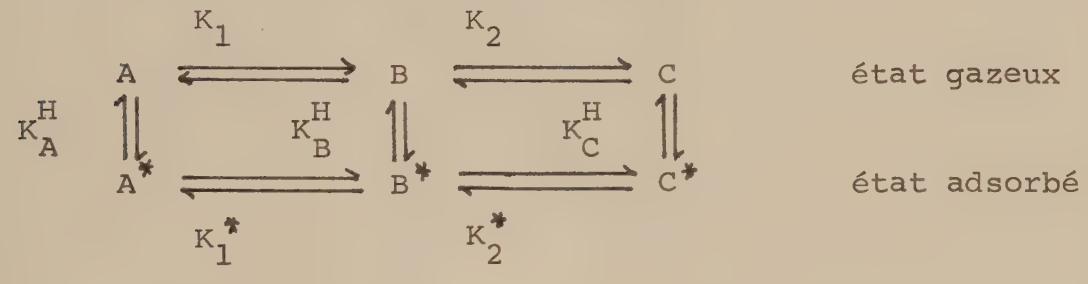
Récemment Woller et Garbish[35] la donnaient comme à peu près nulle.

Chacun des isomères à l'état gazeux est en équilibre avec sa forme adsorbée :

$$K_i^H = \frac{n_i^*}{\pi_i A} \qquad i = A,B,C. \qquad \text{(II-32)}$$

$\pi_i$ étant la pression partielle de i dans la phase gazeuse, $n_i^*$ le nombre de molécules de i dans l'état adsorbé et A l'aire de l'adsorbant.

L'équilibre d'adsorption peut s'écrire :




Les différentes constantes d'équilibre sont données par :

$$K_i = \frac{x_i}{x_a} = \frac{\pi_i}{\pi_a} \qquad \text{(II-33)}$$

Il vient[36,37] :

$$x_i = \frac{K_i}{\sum_{i=1}^{3} K_i} = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta G_i}{RT}\right)}{\sum_{i=1}^{3} \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{RT}\right)} \qquad \text{(II-34)}$$

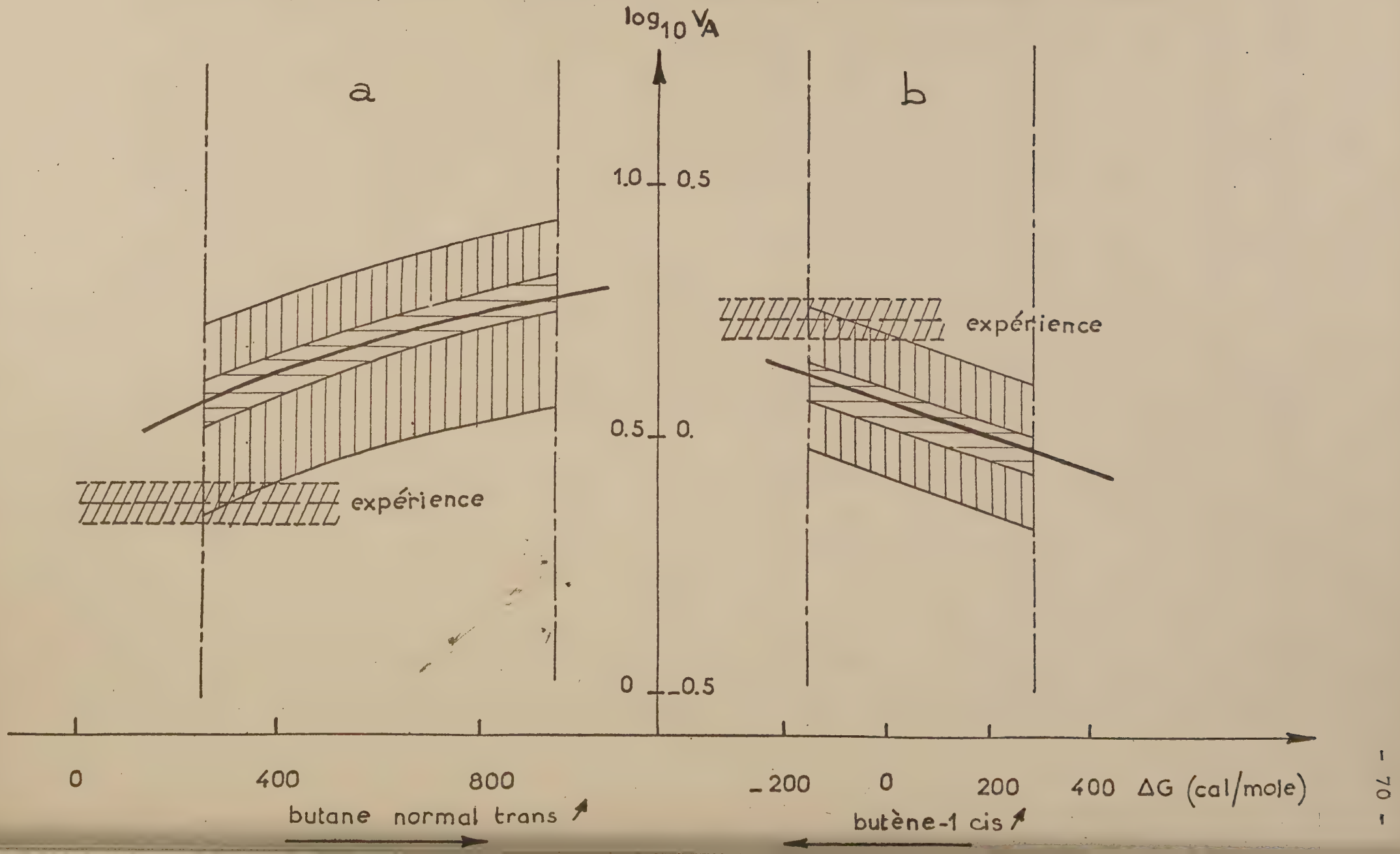
où $\Delta G_i$ est la différence d'énergie libre de Gibbs entre le conformère i et le conformère le plus stable dans la phase gazeuse.

Nous avons calculé l'énergie libre d'adsorption de chaque conformère à partir du modèle Fa. Le résultat est obtenu avec une précision de 10 % comme on l'a vu dans la première partie de cette étude.

FIGURE II-10 : Variation du coefficient d'adsorption calculé en fonction de l'équilibre conformationnel dans la phase gazeuse : (a) butane normal, (b) butène-1.

Hachures horizontales : erreur due à la détermination de la constante d'équilibre pour chaque isomère (Fa).

Hachures verticales : erreur due à l'imprécision de la détermination de $\Delta G$.



On peut donc calculer le coefficient d'adsorption apparent :

$$K^{H}_{mesuré} = \frac{\sum_{1}^{3} n_i^*}{A \sum_{1}^{3} \uparrow_i} \qquad \text{(II-35)}$$

d'où il vient :

$$K^{H}_{mesuré} = \frac{\sum_{i=1}^{3} K_i K_i^{H}}{\sum_{i=1}^{3} K_i} \qquad \text{(II-36)}$$

Cette équation permet donc de prédire le coefficient d'adsorption si on connaît l'équilibre conformationnel dans la phase gazeuse. Il est aussi possible à ce stade de déduire la composition isomérique de la phase adsorbée qui n'est pas forcément celle, on le voit ici, de la phase gazeuse. On présente dans le Tableau II-10 les résultats obtenus par le calcul à partir du modèle Fa pour chacun des isomères du butane normal et du butène-1 ainsi que les résultats des mesures chromatographiques. Si nos hypothèses sont exactes, la différence d'énergie libre de Gibbs entre les conformères dans la phase adsorbée $\Delta G^*$ est 1.7 $\pm$ 0.5 kcal/mole pour le butane normal et 1.8 $\pm$ 0.5 kcal/mole pour le butène-1, les formes planes étant privilégiées.

La Figure II-10 présente la variation du coefficient d'adsorption avec la composition du mélange conformationnel à l'état gazeux en terme d'énergie libre de Gibbs.

On donne sur cette figure les différentes sources d'erreur, l'erreur globale étant de 40 %. La plus grande source d'erreur est l'imprécision de la détermination de la différence d'énergie entre les deux conformères stables.

L'inconvénient de cette méthode est qu'elle néglige la contribution éventuelle de conformères qui ne sont pas considérés comme stables dans la phase gazeuse.

Ainsi Pitzer[38] a conclu à la rotation libre de la molécule de butène 1 dans la phase gazeuse. Dans ce cas toutes les conformations ont la

| Molécule | Conformère | $K_H$ $\mu$mole/$m^2$.mmHg | log $V_A$ $cm^3/m^2$ | $-\overline{\Delta U}$ kcal/mole | $-\overline{\Delta S}$ cal/mole/°K |
|---|---|---|---|---|---|
| Butane normal | trans | 0.446 | 0.911 | 8.08 | 23.40 |
| | Gauche | 0.016 | - 0.533 | 6.06 | 23.11 |
| | Résultat experimental. | 0.127 | 0.367 | 6.8 | 21.55 |
| | Référence: 18 | 0.132 | 0.382 | 6.6 | - |
| Butène-1 | Cis | 0.156 | 0.454 | 7.45 | 23.34 |
| | Oblique | 0.018 | - 0.477 | 6.24 | 23.47 |
| | Résultat expérimental. | 0.093 | 0.230 | 6.7 | 21.64 |
| | Référence: 18 | 0.094 | 0.233 | 6.4 | - |

TABLEAU II-10 : Valeurs du coefficient d'adsorption, du volume de rétention de l'énergie et de l'entropie d'adsorption du butane normal et du butène-1 calculées pour chaque isomère par le modèle Fa et mesurée par chromatographie sur Sterling MTG.

même probabilité . Une telle hypothèse conduit à l'évaluation suivante à partir du modèle Fa :

$$\log V_A = 0.132 \ , \ -\overline{\Delta U} = 7.20 \text{ kcal/mole}, \ -\overline{\Delta S} = 23.96 \text{ cal/mole/°K}$$

ces résultats différant de moins de 20 % de nos résultats expérimentaux. L'hypothèse de la libre rotation du butène-1 serait donc valable.

### II.5.3. - CONCLUSION :

Les résultats que nous avons obtenus montrent que quelque soit la géométrie de la molécule dont on étudie l'adsorption sur noir de carbone graphitisé, on peut trouver un modèle qui décrive bien cette adsorption. En outre dans les séries homologues le même modèle peut décrire tous les composés de la série sans pour autant nous obliger à recourir à des artifices comme l'utilisation de paramètres supplémentaires servant à ajuster résultats expérimentaux et théoriques.

Des règles générales peuvent être tirées après examen de la molécule. Il semble en effet assez logique d'étudier des molécules plus compactes par le modèle C et des molécules plus allongées par le modèle D, la différence entre les deux modèles étant le mouvement de la molécule dans son plan.

Les molécules linéaires ou quasi-linéaires ont été bien décrites par un modèle qui suppose une oscillation harmonique autour de l'axe de quasi-linéarité et une rotation empêchée de cet axe dans un plan perpendiculaire à la surface de l'adsorbant. Le problème des isoméries de rotation a été abordé mais non totalement résolu faute de renseignements spectroscopiques sur l'isomérie des molécules en présence de l'adsorbant. Il est cependant confirmé que l'adsorption se fait plus facilement sur les molécules à structure plane et qu'en cas d'existence de plusieurs isomères de conformation, la présence de l'adsorbant déplace l'équilibre de ces isomères en

augmentant la concentration des formes planes en phase adsorbée.

En conclusion, on peut dire que l'on a présenté ici une méthode permettant de prédire avec précision les coefficients d'adsorption d'hydrocarbures en ne tenant compte que de leur structure géométrique et de la structure géométrique de l'adsorbant ainsi que de leur propriétés physiques intrinsèques : polarisabilité, susceptibilité diamagnétique, rayons atomiques. L'importance des axes d'inertie a été montrée et seules des considérations d'effets de vibration permettent d'expliquer la séparation des isomères géométriques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES - CHAPITRE II

(1) J.A. BARKER, D.H. EVERETT;
Trans. Farad. Soc., 58 (1962) p.1608.

(2) D.C. LOCKE;
J. Phys. Chem., 69 (1965) p.3768.

(3) N.N. AVGUL, A.V. KISELEV;
"Chemistry and Physics of carbon".
P.L. Walker ed., Marcel Dekker, New-York. Vol 6, p.1

(4) W.A. STEELE;
"The solid gas interface"
E.A. Flood ed., Marcel Dekker, New-York, 1967. Vol 1.Chap.10.

(5) R.M. BARRER, L.V.C. REES;
Trans. Farad. Soc.57(1961), p.999

(6) A.V.KISELEV, Y.I. YASHIN;
"La chromatographie gaz-solide".
Masson, Paris, 1969.

(7) R.L. GALE, R.A. BEEBE;
J. Phys. Chem., 68 (1964), p.555

(8) C. PIERCE;
J. Phys. Chem., 73 (1969), p.813.

(9) Y.Y. HUANG;
J. Catal., 25 (1972), p.131

(10) E.L. PACE;
"The solid gas Interface"
E.A. Flood ed., Marcel Dekker, New-York 1961, Vol.1.Chap.4.

(11) G.I. BEREZIN, A.V. KISELEV, R.T. SAGATELYAN, V.A. SINITSYN;
J. Colloid Interf. Sci., 38 (1972) p.355.

(12) G. BLU, L. JACOB, G. GUIOCHON;
J. Chromatogr., 61 (1971), p.207.

(13) M. GOEDERT, G. GUIOCHON;
Anal. Chem., 45 (1973) p.1188.

(14) Y.V. LINNIK;
"Méthode des moindres carrés"
Dunod, Paris 1963, p.170.

(15) M. GOEDERT, G. GUIOCHON;
Chromatographia, 6 (1973) p.116

(16) N.N. AVGUL, A.V. BEZUS, E.S. DOBROVA, A.V. KISELEV;
J. Colloid. Interf. Sci., 42(1973) p.486.

(17) G. CONSTABARIS, J.R. SAMS, G.D. HALSEY;
J. Phys. Chem., 65 (1961), p.367

(18) E.V. KALASHNIKOVA, A.V. KISELEV, R.S. PETROVA,
K.D. SCHERBAKOVA;
Chromatographia, 4 (1971) p. 495.

(19) S. ROSS, J-P. OLIVIER;
"On Physical Adsorption"
Interscience Publishers, New-York, N.Y. 1964. p.239.

(20) A.A. ISIRIKYAN, A.V. KISELEV;
J. Phys. Chem., 65 (1961) p.601

(21) G.I. BEREZIN, A.V. KISELEV;
J. Colloid Interf. Sci., 22 (1966) p.161.

(22) G.I. BEREZIN, A.V. KISELEV, R.T. SAGATELYAN, V.A. SINITSYN;
J. Coll. Inter. Sci., 38 (1972) p.335.

(23) A.V. KISELEV, V.P. DREVING;
"Méthodes expérimentales d'adsorption et de chromatographie",
Moscou, 1973, p.186 (en Russe)

(24) E.A. GUGGENHEIM;
"Thermodynamics"
North Hall and Publ. Co., Amsterdam, 1957, p.113.

(25) J.H. DYMOND, E.B. SMITH;
"The virial coefficients of gases",
Clarendon Press, Oxford, 1969.

(26) C. PIERCE, B. EWING;
J. Phys. Chem., 71 (1967) p.3408.

(27) R.A. PIEROTTI, R.E. SMALLWOOD;
J. Colloid. Interf. Sci., 22 (1966) p.469

(28) C. VIDAL-MADJAR, G. GUIOCHON;
Bull. Soc. Chim. France. (1971) p.3110.

(29) C. VIDAL-MADJAR, L. JACOB, G. GUIOCHON;
Bull. Soc. Chim. France., (1971) p.3105.

(30) A.V. KISELEV, D.P. POSHKUS, A.Y. AFREIMOVICH;
Russ. J. Phys. Chem., 39 (1965), p.630

(31) D.P. POSHKUS;
Russ. J. Phys. Chem., 39 (1965) p.1582.

(32) G. GORETTI, A. LIBERTI, G. NOTA;
"Gas chromatography 1968",
C.L.A. Harbourn ed., The Institute of Petroleum, London, 1969, p.22.

(33) R.A. BONHAM , L.S. BARTELL;
J. Amer. Chem. Sco., 81 (1959) p.3491

(34) S. KONDO, E. HIROTA, Y. MORINO;
J. Mol. Spectr., 28 (1968) p.471

(35) P.B. WOLLER, E.W. GARBISH;
J. Org. Chem., 37 (1972), p.4281.

(36) A.V. KISELEV, D.P. POSHKUS, A.Y. AFREIMOVICH;
Russ. J. Phys. Chem., 42 (1968) p.1345 et 1348.

(37) A.V. KISELEV, D.P. POSHKUS, A.Y. AFREIMOVICH;
Russ. J. Phys. Chem., 44 (1970) p.545.

(38) K.S. PITZER;
J. Chem. Phys., 5 (1973) p.473

## II-7 ANNEXES

### ANNEXE II-1 :

Determination of the adsorption energy, entropy and free energy of vapors on homogeneous surface by statistical thermodynamics.
C. VIDAL-MADJAR, M-F. GONNORD, G. GUIOCHON;
Advances in Chromatography, N°13, J-C. GIDDINGS, E. GRUSHKA, R.A. KELLER, J. CAZES Ed., Marcel Dekker, N.Y. 1975.

### ANNEXE II-2 :

Molecular statistical theory of adsorption : Prediction of the thermodynamical functions of adsorption of hydrocarbons on graphitized thermal carbon black.
C. VIDAL-MADJAR, M-F. GONNORD, G. GUIOCHON;
Journal of Colloid and Interface Science, Vol 52, N°1, Juillet 1975.

### ANNEXE II-3 :

Gas solid chromatographic measurements of the change in the heat capacity during adsorption on graphitized thermal carbon blacks.
C. VIDAL-MADJAR, M-F. GONNORD, M. GOEDERT, G. GUIOCHON;
The Journal of Physical Chemistry, Vol 79, N°7, 1975.

### ANNEXE II-4 :

Prediction of retention data in gas-solid chromatography : Methyl and polyethylbenzenes and naphthalene on graphitized carbon black.
M-F. GONNORD, C. VIDAL-MADJAR, G. GUIOCHON;
Journal of Chromatographic Science, Vol 12, Décembre 1974.

Annexe II-1

Chapter 4

# DETERMINATION OF THE ADSORPTION ENERGY, ENTROPY, AND FREE ENERGY OF VAPORS ON HOMOGENEOUS SURFACES BY STATISTICAL THERMODYNAMICS

Claire Vidal-Madjar, Marie-France Gonnord, and Georges Guiochon

Laboratoire de Chimie Analytique Physique
Ecole Polytechnique
Paris, France

I. INTRODUCTION . . . . . 177

II. STATISTICAL THERMODYNAMICS OF ADSORPTION . . . . . 180

A. The Potential Energy of Adsorption . . . . . 180
B. The Classical Partition Function in the Adsorbed State . . . 182
C. Calculating the Classical Partition Function in the Adsorbed State: Resolution Models . . . . . 185

III. EXPERIMENTAL MEASUREMENT OF THERMODYNAMIC FUNCTIONS . . . . . 197

IV. RESULTS . . . . . 199

V. CONCLUSION . . . . . 204

APPENDIX I . . . . . 205

APPENDIX II . . . . . 207

REFERENCES . . . . . 210

## I. INTRODUCTION

In this article a review of the statistical theory of adsorption at zero surface coverage is presented and an attempt is made to generalize the method for hydrocarbon molecules of any shape and size. A semiempirical interaction potential is used to calculate the partition function of a molecule

in an adsorbed state and this, in conjunction with fundamental physical properties of the adsorbate and solid adsorbent (molecular polarizability, magnetic susceptibility, atomic radius), can be used to calculate the several thermodynamic functions. These complex calculations are greatly facilitated if a computer is used.

A series of models are discussed; these models describe the behavior of an adsorbate on an adsorbent and the corresponding expansion of the interaction potential into terms of the adsorption partition function. They are fashioned to represent the movements of the molecule in its adsorbed state, with cognizance taken of molecular dimensions and shape.

Also discussed are the methods of measuring adsorption thermodynamic functions at zero surface coverage and hence the determination of adsorption energy, entropy, and free energy by gas-solid chromatographic methods.

There cannot be complete understanding of physical adsorption until we are able to calculate the equilibrium constant and the thermodynamic functions of adsorption for any molecule. As is so often the case, it has been possible to obtain a rigorous solution for the adsorption of the hydrogen molecule only on a "homogeneous" surface. However, it is now possible to overcome many of the recognized difficulties by adopting a semiempirical potential similar to that which describes molecular interactions. Moreover, the attendant problems of processing and calculating can be safely entrusted to a computer.

The principles of calculating thermodynamic functions of adsorption were enunciated for diatomic molecules (and benzene) by Hill [1, 2], but to date they have not been used much [3]. By means of quantum mechanics, different mathematical methods, and different models for the adsorption potential, White and Lassettre [4] and Evett [5] have made the calculations for ortho- and para-hydrogen and have shown how these results account for the separation of these compounds. Katorski and White [6] developed a complete theory of adsorption of homo- and heteronuclear isotopes of hydrogen that gave results in excellent agreement with experimental data derived from gas-solid chromatography [7].

Freeman and Hagyard [8] derived a hybrid partition function that allowed calculation of the adsorption coefficients of hydrogen isotopes on homogeneous surfaces. Their model gave results that were in good agreement with the relative retentions of the symmetrical isomers measured by gas-solid chromatography on synthetic zeolites [9].

Kiselev and Poshkus have carried out a semiempirical calculation of the adsorption coefficient of inert gases [10-12], benzene [11, 13, 14], nitrogen and ethane [15], and hydrogen and deuterium [16] on graphitized carbon black. Poshkus, Kiselev and Afreimovich [17-20] made similar calculations

for light alkanes ($CH_4$, $C_2H_6$, $C_3H_8$, $C_4H_{10}$, $C_5H_{12}$, $C_6H_{14}$), taking into account the internal rotations of the molecules by considering the vapors as mixtures of the stable conformers in thermodynamic equilibrium.

A simplifying assumption is introduced in this work [10-20] that allows considering molecules much more complex than hydrogen. It is that the adsorption potential can be derived by describing the interaction between the molecule and the adsorbent as the sum of the individual interactions that arise between each atom of the adsorbed molecule and each carbon atom of graphite, with all these binary interactions calculated by a semi-empirical potential and summing for all the atoms involved. Because of the complexity of calculation, several effects had to be neglected and certain simplifications had to be made [11, 12]. Furthermore, it was necessary to introduce limiting constants in order to demonstrate the correlations between theoretical calculations and experimental data [17, 21].

More recently, Poshkus and Kiselev have calculated the ratio of the adsorption coefficients of isotopic pairs of molecules--$CH_4$, $CD_4$; $C_2H_6$, $C_2D_6$; $C_2H_4$, $C_2D_4$; $C_6H_6$, $C_6D_6$; $C_6H_{12}$, $C_6D_{12}$-- on graphitized carbon black, together with the differences between the differential enthalpy and entropy of adsorption of these molecules [22, 23]. They have shown that the isotopic effect is mostly accounted for by the difference in the adsorption potential of the isotopic molecules, while the contribution of the quantum effects of vibration is noticeable only at low temperatures and only for the lighter molecules. These conclusions concur with those of Di Corcia and Liberti, who have studied the adsorption of similar pairs on various adsorbents [24].

The results are interesting since they illustrate the possibility of relating the thermodynamic functions of adsorption to such general properties as diamagnetic susceptibility, polarizability, atomic weight, and the Van der Waals radii of the atoms of the adsorbent and the adsorbate.

The aim of this work is to show how some refinements of the relevant theory together with some very simple assumptions regarding the movements of a molecule in an adsorbed state allow one to derive easily the thermodynamic functions of adsorption. Comparing the calculated values with experimental results will then facilitate the refinement of the model of adsorption and provide a direct insight to the behavior of the adsorbed molecules.

The methods of calculation and the various models used to account for the behavior of spherical, planar or quasiplanar, and linear or quasilinear molecules are discussed here and the reasons for selecting these different types of models are examined. This involves the calculations of the equilibrium constant of adsorption, the free energy, the entropy and the

enthalpy of adsorption, the heat capacity of the adsorbed molecules, and the gas chromatographic volumes. All these calculations are carried out for adsorption at zero surface coverage. As gas chromatography is the best method now available for determining adsorption data at very low surface coverage (down to $10^{-4}$ of a monolayer or lower), the derivation of thermodynamic functions from retention data is also described. In several other papers, we have presented these calculations for various aromatic hydrocarbons and compared the results with experimental data. A study on the adsorption of alkanes and alkenes incorporating the treatment of the internal rotation will be published later.

## II. STATISTICAL THERMODYNAMICS OF ADSORPTION

The theory will be derived for a quasirigid molecule and it will be assumed that physical adsorption does not affect the modes of internal vibration of the molecule nor their frequency. Later, we shall have to study molecules exhibiting rotational isomerism or semifree internal rotation. The problem will always be solved by using the quasirigid molecular model, with such molecules considered as mixtures of quasirigid rotamers in equilibrium.

The only way to solve the problem of the interaction of a molecule with a homogeneous surface would be to calculate the different energy levels of the system by solving the Schrödinger equation, considering each electron-electron interaction separately, and then applying the conventional results of statistical thermodynamics. The complexity of the calculations grows exponentially with the size of the atoms or molecules involved because of the greater numbers of electrons that must be considered. Up to now, such a study has been made for ortho- and para-hydrogen [4-6, 8, 9] and for some isolated atoms adsorbed on a graphite surface [25]. Even for such simple adsorbates, the molecular orbital theory, which is a tempting means of predicting adsorption behavior, has had to be simplified by the extended Hückel theory or CNDO approximation [25]. It just cannot be used for studying the adsorption of molecules more complex than $H_2$.

### A. The Potential Energy of Adsorption

As the present state of the theory does not permit a quantum ab initio calculation, Kiselev and his coworkers [26, 27] simplified the potential equation by introducing a semiempirical expression like the Lennard-Jones or the Buckingham potential (Eqs. (1) and (2)):

$$\phi_i^{LJ} = -\sum_j C_{ij1}\, r_{ij}^{-6} - \sum_j C_{ij2} r_{ij}^{-6} + B_i^{LJ} \sum_j r_{ij}^{-12} \qquad (1)$$

$$\phi_i^{B} = -\sum_j C_{ij1}\, r_{ij}^{-6} - \sum_j C_{ij2}\, r_{ij}^{-6} + B_i^{B} \sum_j \exp \frac{-r_{ij}}{\rho} \qquad (2)$$

In these equations, $r_{ij}$ is the distance between the ith atom center of the adsorbate molecule and the jth atom center of the adsorbent, and $\rho$ is the repulsion constant taken as equal to 0.28 Å for all graphite-hydrocarbon systems and for neon, argon, and krypton adsorption on graphite [27]. The potential energy of the molecule is taken as the sum of the potential energies of its separate atoms $\phi_i$. The potential energy of individual atoms is thus calculated taking into account a dipole-dipole term and a dipole-quadrupole term in the potential of the dispersion-attraction forced inclusive of repulsion forces such as $r_{ij}^{-12}$ or $\exp -r_{ij}/\rho$. The quadrupole-quadrupole term is not taken into consideration for it is less than 1% of the dipole-dipole term. The constants of attraction were calculated by the Kirkwood-Muller equation [28]:

$$C_{ij1} = +6\, mc^2 \frac{\alpha_i \alpha_j}{\frac{\alpha_i}{X_i} + \frac{\alpha_j}{X_j}} \qquad (3)$$

and an analogous expression for $C_{ij2}$ [29]:

$$C_{ij2} = \frac{45\, h^2}{35\, \pi^2\, m}\, \alpha_i \alpha_j \left[ \frac{1}{(2\alpha_j X_i)/(\alpha_i X_j) + 1} + \frac{1}{(2\alpha_i X_j)/(\alpha_j X_i) + 1} \right] \qquad (4)$$

where h is the Planck constant, m the electron mass, and C the light velocity; $\alpha_i$ and $X_i$ are the polarizability and diamagnetic susceptibility of the ith atom, and $\alpha_j$ and $X_j$ those of the adsorbent atom.

The same adsorption potential expressions have been used for graphitized carbon black [26, 27, 30] and for other adsorbents such as boron nitride [31], the phthalocyanines [32], zeolites [33, 34, 35] and potassium chloride [36]. Calculation is easy when the crystalline structure of the adsorbent can be strictly defined.

Table 1 gives the constants used for all our calculations. The constants for the repulsion forces were calculated for each type of atom at the equilibrium distance between the adsorbate atom and the graphite lattice,

TABLE 1

Parameters Used for Calculating Force Constants for Adsorption Potential

| | C graphite | C | H |
|---|---|---|---|
| Polarizability ($\AA^3$) | 0.937 [37] | 0.96 [18] | 0.43 [18] |
| Diamagnetic susceptibility ($10^{-5}$ $\AA^3$) | 1.05 [37] | 1.23 [18] | 0.37 [18] |
| Atomic radius ($\AA$) | 1.70 [37] | 1.70 [18] | 1.30 [18] |
| $C_{i1}$ ($\AA^6$ x kcal/mole) | .... | 381.33 | 139.02 |
| $C_{i2}$ ($\AA^8$ x kcal/mole) | .... | 595.01 | 268.12 |
| $B^{LJ} \times 10^{-3}$ ($\AA^{12}$ x kcal/mole) | .... | 658.29 | 117.12 |
| $B^{B} \times 10^{-3}$ ($\AA^{12}$ x kcal/mole) | .... | 52.09 | 10.19 |

at which the repulsion and attraction forces cancel; this equilibrium distance $z_o$ is given by the sum of the van der Waals radii. The potential energies are calculated for the infinite surface of graphite by summation over the nearest 10,000 carbon atoms in the five first planes of the graphite network (cf. Fig. 1), following the principles described in a previous paper [38].

Figure 2 shows the adsorption potential curves for hypothetical C and H atoms adsorbed on a graphite surface, obtained using either the Lennard-Jones or the Buckingham potential equations. The adsorption potential of a molecule can then be calculated as a function of the distance of its mass-center to the adsorbent surface atoms and of the molecule orientation, by summation of all atomic contributions. The equilibrium position for the whole molecule is derived as the position corresponding to the minimum of this potential.

B. The Classical Partition Function in the Adsorbed State

The classical Hamiltonian of an adsorbed molecule can be written

$$H = \frac{p_x^2}{2M} + \frac{p_y^2}{2M} + \frac{p_z^2}{2M} + \frac{u^2}{2I_X} + \frac{v^2}{2I_Y} + \frac{w^2}{2I_Z} + \phi \qquad (5)$$

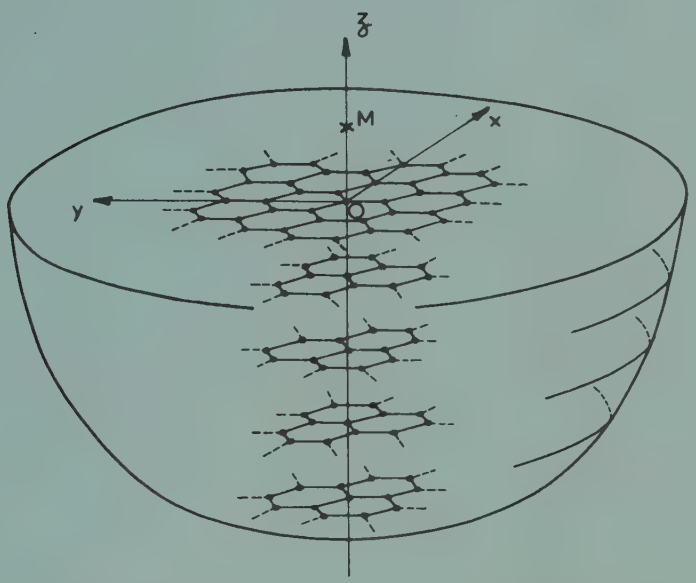



FIG. 1. This figure shows disposition of the carbon atoms in the crystal of graphite, which is used to calculate the adsorption potential. The potential in M is calculated after the sum of the potentials created there by all the atoms inside the half-sphere shown.

$\phi$ is the interaction potential between the adsorbent and the adsorbed molecule; $I_X$, $I_Y$, $I_Z$ are the main moments of inertia of the molecule, and M its mass; $p_x$, $p_y$, $p_z$ are the components of the linear momentum; and $p_\theta$, $p_\phi$, $p_\psi$, the components of the angular momentum, with [39]

$$u = p_\theta \cos\psi + \frac{\sin\psi}{\sin\theta}\,(p_\phi - p_\psi \cos\theta)$$

$$v = p_\theta \sin\psi + \frac{\cos\psi}{\sin\theta}\,(p_\phi - p_\psi \cos\theta) \qquad (6)$$

$$w = p_\psi$$

In our calculations, the position of the mass center O of the molecule is defined in a three-dimensional plof xyz; the plane x, y (z = 0) is the plane of the adjacent carbon atom centers in the outer basal plane of the graphite. The main axes of inertia of the molecule are denoted OX, OY, and OZ, and the Eulerian angles of the molecule in the xyz reference system are $\theta$, $\psi$, $\phi$ (Fig. 3).

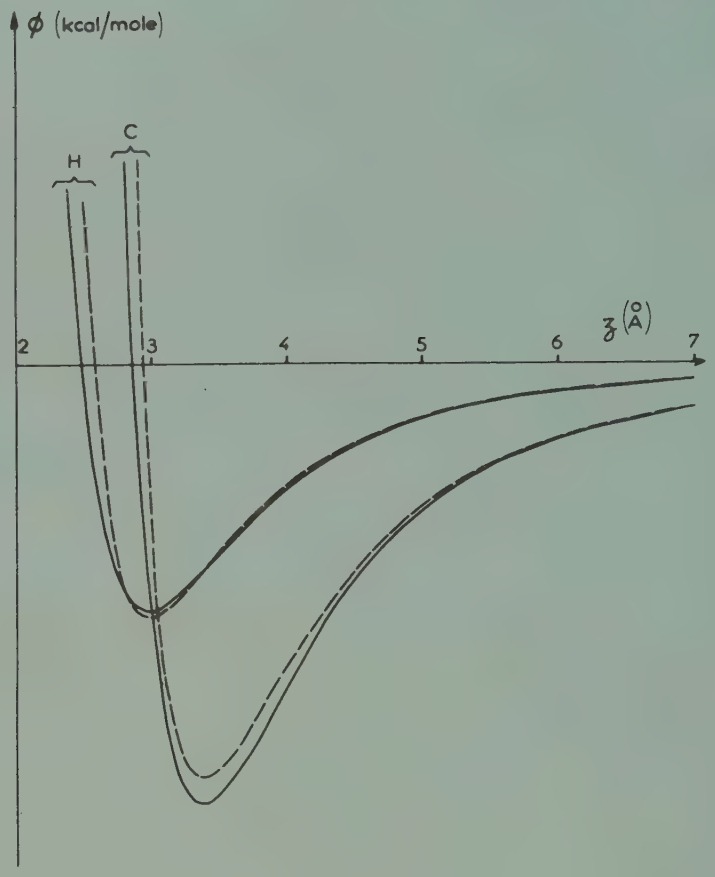



FIG. 2. Variation of the adsorption potential of the carbon and hydrogen atoms with their distance to the graphite surface. Solid lines show Buckingham adsorption potential. Dashed lines show Lennard-Jones adsorption potential.

Hill [1], then Kiselev and Poshkus [10-14], have given an approximate solution to this problem, adopting a method similar to the one Pitzer and Gwinn [40] used to solve the problem of the steric hindrance of internal rotation. They have assumed that the quantum partition function can be inferred from the classical partition function by multiplying it by a quantum factor that is a function of the frequencies of the harmonic vibrations of the adsorbed molecule.

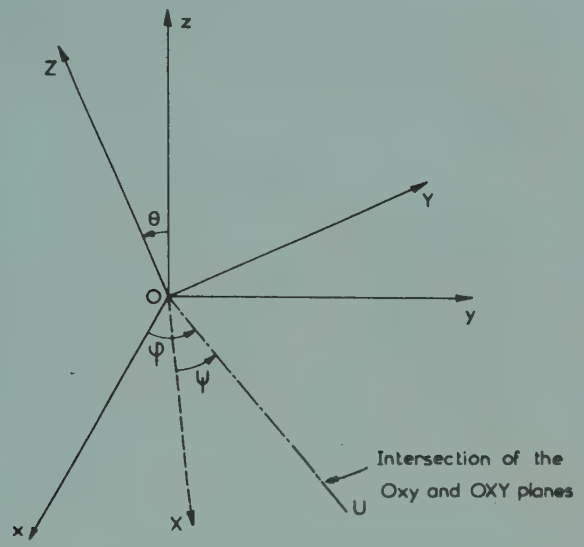



FIG. 3. Schematic representation of the rotation movements of a rigid molecule OXYZ in a fixed reference system Oxyz. OU intersection of the Oxy and OXY planes. For the calculations to be more clearly and easily understandable, sometimes OZ is considered as nearly perpendicular to the adsorbent surface and sometimes as nearly parallel to that surface.

Unfortunately, it is not possible to solve the Schrödinger equation directly for the classical Hamiltonian (Eq. (5)) of the adsorbed molecule, in order to calculate the energy levels and to treat them statistically.

If no account is taken of any intraatomic or intramolecular factors, i.e., if we assume that the electronic and the vibration partition functions are unchanged by adsorption, we can calculate the partition function in classical mechanics for some simple models that represent the behavior of the adsorbed molecule. Calculations can be made as precise as necessary for each model, and comparison with the experimental results will help in selecting the model that describes the best results, and thus eventually in its refinement to better describe the movements of the molecule in the adsorbed state [41].

### C. Calculating the Classical Partition Function in the Adsorbed State: Resolution Models

Each of the models discussed below corresponds to a definitive, possible behavior of an adsorbed molecule but all are only approximations. The only rigorous way to carry out calculations would be to calculate energy

levels by quantum mechanics. In all these models the molecule is assumed to move freely in any direction parallel to the homogeneous graphite surface: for molecules larger than methane, the potential is not a function of x and y [38].

1. Spherical and Quasispherical Molecules

Model A. For such molecules the rotation around the three axes of inertia remains unchanged. If we assume that the movements of rotation of the molecule around its three main axes of inertia are not hindered when the molecule is sorbed in the space above the crystal surface [15, 16], the partition function in classical mechanics is given by

$$Z_{\substack{a \\ class}} = \frac{1}{h^{\sigma}} \int \cdots$$

$$\int \exp \frac{-H}{kT} \, dx \, dy \, dz \, \sin\theta \, d\theta \, d\phi \, d\psi \, dp_x \, dp_y \, dp_z \, du \, dv \, dw \qquad (7)$$

where H is given by Eq. (5) and $\sigma$ is the symmetry number of the molecule. Equation (7) can be easily reduced to

$$Z_{\substack{a \\ class}} = \frac{A}{\sigma} \left[\frac{2\pi \, M \, kT}{h^2}\right]^{3/2} \left[\frac{2\pi I_X kT}{h^2}\right]^{1/2} \left[\frac{2\pi I_Y kT}{h^2}\right]^{1/2} \left[\frac{2\pi I_Z kT}{h^2}\right]^{1/2} 2\pi J_1 \qquad (8)$$

where

$$J_1 = \int_{\theta} \int_{\psi} \int_{z} \exp \frac{-\phi}{kT} \, dz \, \sin\theta \, d\theta \, d\psi \qquad (9)$$

with $\phi \leq 0$, $0 \leq \theta \leq \pi$ $0 \leq \psi \quad 2\pi$, the integration made for all the space available to the molecule and for all orientations of the molecule within that space.

The integration of Eq. (9) can be carried out directly by numerically calculating the adsorption potential for all the orientations of the molecule on the graphite surface and by separately integrating every variable $z$, $\theta$, and $\psi$. This model introduces no further approximations and it is the usual mode of operation in classical mechanics. However, it cannot account for the behavior of flat or quasilinear molecules whose rotation is hindered by the surface.

Model B. In Model B, we assume harmonic oscillations in a perpendicular sense to the carbon surface. So $\phi$ is approximated by a harmonic expansion of z near $z_1$, the equilibrium distance of the mass center for given values of $\theta$ and $\psi$ ($z_1$ is a function of $\theta$ and $\psi$):

$$\phi(z, \theta, \psi) = \phi_0 + \frac{1}{2}(z - z_1)^2 \, \phi''_{z_1^2}(\theta, \psi) \qquad (10)$$

where $\phi''_{z_1^2}$ stands for the value of the second derivative $\partial^2\phi/\partial z^2$ for $z = z_1$.

The frequency of the assumed vibration is

$$\nu_z(\theta, \psi) = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\phi''_{z_1^2}(\theta, \psi)}{M}} \qquad (11)$$

The integration of $J_1$ must be carried out as for Model A. The physical significances of both models A and B are very similar since the rotation of the molecule around its axis remains free, thus the results are numerically very close.

2. Planar or Quasiplanar Molecules

The adsorption potential varies inversely with the distance from the adsorbent surface, so these molecules normally have a preferential orientation. When they are near the surface, their plane is roughly parallel to the adsorbent surface and they oscillate around this equilibrium position. Two models have been derived to account for the behavior of planar or quasiplanar molecules. In both models, the mass-center of the molecule is moving with a harmonic vibration perpendicular to the adsorbent surface. The molecule oscillates, with harmonic movement, around the two main axes of inertia, which are in the adsorption plane instead of rotating freely. The average position of the molecular plane is parallel to the adsorbent surface. The two models differ only by the limits of the freedom of rotation around the third axis.

Model C. In Model C, rotation around the third axis, which is perpendicular to the molecular plane and corresponds to the largest moment of inertia, is free. The reference system of the molecule (cf. Fig. 3), OXYZ, is chosen here so that OX and OZ are the two main axes of inertia in the molecular plane. The frequency of the oscillation around OX is $\nu_\theta$ and around OZ is $\nu_\psi$. The interaction potential can be expanded in powers of $z$, $\theta$, and $\psi$ near the equilibrium position ($z = z_0$, $\theta = \pi/2$, $\psi = 0$):

$$\phi(z, \theta, \psi) = \phi_0 + \frac{1}{2}\phi''_{z^2}(z - z_0)^2 + \frac{1}{2}\phi''^{\pi/2}_{\theta^2}\cos^2\theta + \frac{1}{2}\phi''^{0}_{\psi^2}\sin^2\psi \qquad (12)$$

where $\phi''^{0}_{z^2}$ is the value of $\phi''_{z^2}$ for $z = z_0$ and the derivatives

$$\phi''^{\pi/2}_{\theta^2} = \sum_{i=1}^{n} (Z_i^2 + Y_i^2)\left(\frac{\delta^2 \phi_i}{\delta z^2}\right)_{z = z_0}$$

$$\phi''^{0}_{\psi^2} = \sum_{i=1}^{n} (X_i^2 + Y_i^2)\left(\frac{\delta^2 \phi_i}{\delta z^2}\right)_{z = z_0} \qquad (13)$$

are calculated for the whole molecule, n being the number of atoms $X_i$ and $Z_i$ the coordinates of these atoms in the molecule plane. The calculation is detailed in Appendixes I and II.

The integral $J_1$ (cf. Eq. (9)) is given by

$$J_1 = 2\left(\frac{2\pi\ kT}{\phi''^{0}_{z^2}}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi\ kT}{F_1}\right) \exp\frac{-\phi_0}{kT} \qquad (14)$$

where

$$F_1 = \left(\phi''^{\pi/2}_{\theta^2}\right)^{1/2} \left(\phi''^{0}_{\psi^2}\right)^{1/2} \qquad (15)$$

The frequencies of the three movements of oscillation of the molecule are

$$\nu_z = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\phi''^{0}_{z^2}}{M}}$$

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\phi''^{\pi/2}_{\theta^2}}{I_X}} \qquad (16)$$

$$\nu_2 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\phi''^{0}_{\psi^2}}{I_Z}}$$

A similar result can be obtained by choosing a different coordinate system with OX, OY in the molecular plane and OZ perpendicular to the plane. The formulas derived are different, as the oscillation in $\theta$ can be made around either OX or OY, but the numerical results are the same. The system used has been chosen because it gives more general formulas, although it might seem more complicated.

Model D. In Model D, the rotation around the axis perpendicular to the surface is hindered. The value of the potential barrier $V_0$ is taken as the difference between the potential energies of the molecule at equilibrium distance when either main axis of inertia located in the molecular plane is perpendicular to the adsorbent surface. In the following calculations, $\theta$ will be defined as the angle of the molecular plane with the adsorbent surface and OZ is the main axis perpendicular to the molecular plane (cf. Fig. 3). This model has been introduced in Ref. 41 to explain the large ratio of the adsorption coefficients of phenanthrene and anthracene on graphitized carbon black.

The adsorption potential is now given by the following expansion:

$$\phi(z, \theta, \psi) = \phi_0 + \frac{1}{2}\phi''_{z^2}(z - z_0)^2 + \frac{1}{2}\phi''_{\theta^2}\sin^2\theta + V_0\sin^2\psi \qquad (17)$$

$J_1$ is then written:

$$J_1 = 4\left(\frac{2\pi kT}{\phi''_{z^2}}\right)^{1/2}\left(\frac{kT}{\phi''_{\theta^2}}\right)\left(\frac{\pi kT}{V_0}\right)^{1/2}\exp\frac{-\phi_0}{kT} \qquad (18)$$

There are now four modes of vibration. The frequencies of the one vibration in z, perpendicular to the lattice surface, and of the two oscillations of the plane of the molecule around the main axis of inertia in that plane are still given by equations similar to Eq. (16). The frequency associated with the hindered rotation of the plane of the molecule around the axis of inertia perpendicular to this plane is $\nu_\psi$:

$$\nu_\psi = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2V_0}{I_Z}} \qquad (19)$$

3. Linear and Quasilinear Molecules

In the strong anisotropic field of adsorption, linear and quasilinear molecules have a preferential orientation with their axis of lowest moment of inertia roughly parallel to the surface. Let $\theta$ be the angle between OZ and the perpendicular to the adsorbent surface Oz. As in the B, C, and D models, we shall assume a harmonic oscillation of the mass-center of the molecule perpendicular to the adsorbent surface.

The movements of the whole molecule in the mass-center system can be described by the sum of the independent movements of rotation around each of the three main axes of inertia of the molecule. These movements can remain as free rotation in the gas phase, or can become either

hindered rotation or harmonic oscillation. Many combinations can be imagined but a large number are impossible or improbable: If OZ is the axis of inertia of lowest moment and OY the one of largest moment (cf. Fig. 3), the equilibrium position of the molecule will be with the axes OX and OZ approximately parallel to the adsorbent surface; the rotation around OX will be more hindered than the rotation around OZ, which itself will be more hindered than the rotation around OY. Table 2 shows the possible combinations.

If we consider free rotations only, no extra terms are introduced in the potential expansion of Model B (Eq. (10)). The force constants corresponding to the harmonic oscillations are $(\phi''_{\theta^2})_{eq}$ and $(\phi''_{\psi^2})_{eq}$. The potential barriers of hindered rotations around OX and OZ, $V_\theta$ and $V_\psi$, are calculated as the difference between the adsorption potentials of the molecule when it is placed either with the OXZ plane parallel to the adsorbent surface or with the corresponding axis perpendicular to the graphite lattice. The third potential barrier $V_\phi$ has been calculated as for Model D: This is the difference between the extreme values of the potential energy of the molecule during its rotation around OY when this axis is parallel to the adsorbent surface ($\theta$ or $\psi = 0°$ and $90°$).

The models corresponding to the acceptable combinations of these different movements are listed in Table 2. Since the potential barrier $V_\psi$ is usually very low for a quasilinear molecule, it is practical to consider either a free rotation in $\psi$ or a hindered one as equivalent.

Five models remain for consideration.

Models E: Free rotation around OZ and OY. There are two E models, depending whether the movement around OX is a hindered rotation or an oscillation. The corresponding adsorption potentials of the molecule are the following near the equilibrium position ($z = z_0$, $\theta = \pi/2$):

$$\phi_{E_a} = \phi_0^\circ + \frac{1}{2}\,\phi''^{\circ}_{z^2}\,(z - z_0)^2 + V_\theta \cos^2\theta \qquad (20)$$

$$\phi_{E_b} = \phi_0^\circ + \frac{1}{2}\,\phi''^{\circ}_{z^2}\,(z - z_0)^2 + \frac{1}{2}\,\phi''^{\pi/2}_{\theta^2} \cos^2\theta \qquad (21)$$

Kiselev [15, 16] used these two models; he noted a large difference between the sets of results given by the two potential expressions and he later considered only the first expression for linear molecules such as hydrogen, deuterium, and nitrogen.

For model $E_a$, the integral $J_1$ (cf. Eq. (9)) is given by

TABLE 2

Movements of Adsorbed Molecules around Their Main Axis of Inertia[a]

| Movement around OX ($\theta$) / Movement around OZ ($\psi$) | Free rotation around OY | | | Hindered rotation around OY | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Free rotation | Hindered rotation | Oscillation | Free rotation | Hindered rotation | Oscillation |
| Free rotation | A[b] B[b] | $E_a$ | $E_b$ | No[d] | No | No |
| Hindered rotation | No | | | No | | |
| Oscillation | No | $F_a$ | C(or $F_b$)[c] | No | | D[c] |

[a] Oscillation around OY leads to only one possible combination: oscillation around the three axis. This combination is quite improbable for linear molecules.

[b] These movements of rotation are more or less perturbed by presence of adsorption fields.

[c] Models C and D are improbable for quasilinear molecules since they involve an oscillation around OZ for which the potential barrier is small.

[d] "NO" indicates combinations that are not acceptable. They cannot be, since rotation around axis OX is more hindered than around axis OZ, which itself is more hindered than around axis OY.

$$J_1 = 2\pi \left(\frac{2\pi kT}{\phi_z^{\pi/2}}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi kT}{2V_\theta}\right)^{1/2} \exp\frac{-\phi_0}{kT} \qquad (22)$$

Vibration frequencies are easily deduced from (22). An equivalent relation exists for Model $E_b$,

Models F: Free rotation around OY; oscillation around OZ. As noted above, due to the small potential barrier for the rotation around OZ, the numerical results obtained are the same whether free or hindered rotation is assumed around OZ. If an oscillation is assumed, the potential is given by

$$\phi_{F_a} = \phi_0^{\pi/2} + \frac{1}{2}\phi_{z^2}^{\pi/2}(z - z_0)^2 + V_\theta \cos^2\theta + \frac{1}{2}\phi_{\psi^2}^{\pi/2}\sin^2\psi \qquad (23)$$

or

$$\phi_{F_b} = \phi_0^{\pi/2} + \frac{1}{2}\phi_{z^2}^{\pi/2}(z - z_0)^2 + \frac{1}{2}\phi_{\theta^2}^{\pi/2}\cos^2\theta + \frac{1}{2}\phi_{\psi^2}^{\pi/2}\sin^2\psi \qquad (24)$$

depending on whether the movement around OX is an oscillation or a hindered rotation. The integral $J_1$ for both models F is equivalent to Eq. (14). The frequencies associated with Model $F_a$ for instance are then

$$\nu_z = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\phi_z^{\pi/2}}{M}} \qquad \nu_\theta = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2V_\theta}{I_X}} \qquad \nu_\psi = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\phi_{\psi^2}^{\pi/2}}{I_Z}} \qquad (25)$$

Model $F_b$ is equivalent to Model C considered above for quasiplanar molecules. Equations (12) and (24) are identical.

Models D: Hindered rotation around OY. This last model, D, which assumes in addition a hindered rotation around the third axis of inertia, is identical to Model D described above, for which we have assumed, for the sake of simplicity, that OZ is the axis of largest moment of inertia, OY being now the axis of smallest moment or axis of quasilinearity of the molecule.

The difference between the $E_a$ and $F_a$ models lies in the term $\phi_{\psi^2}^{\pi/2}$, which indicates that the molecule is not rigorously linear but has become quasiplanar, like a very narrow rectangle, and that the assumption of a free rotation around the vertical axis is not exactly convenient. The results obtained with these five models will be discussed in a subsequent paper.

Variation of the adsorption potential with $\theta$. It should be easy to determine whether a model should assume an oscillation or a hindered rotation for a given molecule but often it is not. Because of the strong anharmonicity of the curve $\phi = f(\theta)$, as exemplified in Figure 4, the force constant for the oscillation can be extremely large whereas the potential barrier is relatively low: the potential decreases sharply at first when the atoms that are near the surface recede from it; when they are more than 1 Å away, the potential does not vary much with the distance. This can explain the results Kiselev et al. obtained for linear molecules using the $E_a$ and $E_b$ models [15, 16].

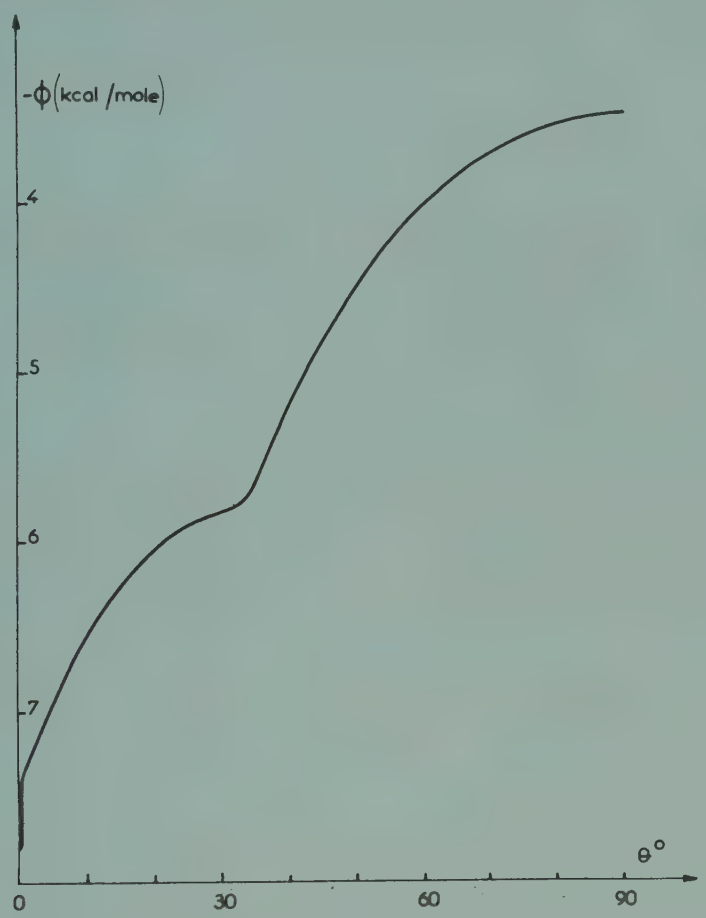



FIG. 4. Variation of the adsorption potential of cis-2-butene versus the angle $\theta$ of the axis of smallest moment of inertia of the molecule with the plane of the adsorbent lattice.

Choice of the best model is thus a specific matter and for a given molecule may also depend on temperature; under certain conditions the progressive transformation of an oscillation into a hindered rotation could result in an abnormal variation of the thermodynamic functions of adsorption.

4. The thermodynamic functions of adsorption

Assuming that the gas phase is ideal and that the surface coverage is so small that there is no adsorbate-adsorbate interaction, we can write the adsorption isotherm equation in a virial form, relating the partition functions of a molecule in the adsorbed phase $Z_a$ and in the gas phase $Z_g$ [3, 12]:

$$\Gamma = \frac{1}{A} \frac{Z_a - Z_g}{Z_g/V} \frac{p}{kT} \tag{26}$$

where $\Gamma$ is the number of adsorbed molecules per unit surface area of adsorbent, A the surface area of the adsorbent, and V the volume of the gas phase. At zero surface coverage, the adsorption coefficient is equal to the first virial coefficient:

$$U_A = \frac{V}{A} \frac{Z_a - Z_g}{Z_g} \tag{27}$$

The partition function of a molecule in the gas phase can be written very easily if we assume the molecule to have only translational and rotational degrees of freedom. As only the ratio $Z_a:Z_g$ is involved in Eq. (27) and as we have assumed the internal vibrations to be unaffected by adsorption, their contributions to $U_A$ cancel out.

$$Z_g = \frac{8\pi^2 V}{\sigma} \left(\frac{2\pi MkT}{h^2}\right)^{3/2} \left(\frac{2\pi I_X kT}{h^2}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi I_Y kT}{h^2}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi I_Z kT}{h^2}\right)^{1/2} \tag{28}$$

A combination of the Eqs. (8), (27), and (28) gives the retention volume per unit surface area in the case of Model A, if the symmetry number and the intramolecular properties of the molecule are not modified by the adsorption phenomenon:

$$U_A = \frac{1}{4\pi} \iiint \left[\exp \frac{-\phi}{kT} - 1\right] \quad dz \sin\theta \; d\theta \, d\psi \tag{29}$$

Generally $\phi/kT$ is large enough to permit us to neglect unity in Eq. 29.

Similar equations are obtained for each model considered. These equations are given in Table 3.

TABLE 3

Relations Giving the Adsorption Coefficient Corresponding to the Different Models of the Adsorption Potential

| Model | Adsorption coefficient |
|---|---|
| A | $U_A = \frac{1}{4\pi} \iiint \exp \frac{-\phi}{kT} \, dz \sin\theta \, d\theta \, d\phi$ |
| B | $U_A = \frac{1}{4\pi} \iint \left(\frac{2\pi kT}{\phi''_{z^2}(\theta,\psi)}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\phi_0(\theta,\psi)}{kT}\right) \sin\theta \, d\theta \, d\psi$ |
| C | $U_A = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2\pi kT}{\phi''^{0}_{z^2}}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi kT}{\phi''^{0}_{\psi^2}}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi kT}{\phi''^{\pi/2}_{\theta^2}}\right)^{1/2} \exp \frac{-\phi_0}{kT}$ |
| D | $U_A = \frac{1}{\pi} \left(\frac{2\pi kT}{\phi''^{0}_{z^2}}\right)^{1/2} \left(\frac{kT}{\phi''^{0}_{\theta^2}}\right) \left(\frac{2\pi kT}{2V_0}\right)^{1/2} \exp \frac{-\phi_0}{kT}$ |
| $E_a$ | $U_A = \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi kT}{\phi''^{0}_{z^2}}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi kT}{2V_\theta}\right)^{1/2} \exp \frac{-\phi_0}{kT}$ |
| $E_b$ | $U_A = \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi kT}{\phi''^{0}_{z^2}}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi kT}{\phi''^{\pi/2}_{\theta^2}}\right)^{1/2} \exp \frac{-\phi_0}{kT}$ |
| $F_a$ | $U_A = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2\pi kT}{\phi''^{0}_{z^2}}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi kT}{\phi''^{0}_{\psi^2}}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi kT}{2V_\theta}\right)^{1/2} \exp \frac{-\phi_0}{kT}$ |
| $F_b$ | $U_A = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2\pi kT}{\phi''^{0}_{z^2}}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi kT}{\phi''^{0}_{\psi^2}}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi kT}{\phi''^{\pi/2}_{\theta^2}}\right)^{1/2} \exp \frac{-\phi_0}{kT}$ |

The thermodynamic functions of adsorption and the adsorption coefficient at zero surface coverage can be derived by the conventional equations of statistical thermodynamics [15] once a reference state has been selected. The reference state chosen assumes that the number of molecules in the adsorbed state per unit surface area of the adsorbent equals the number of molecules in the gaseous phase per unit volume. The thermodynamics quantities are as follows.

1. Retention volume and adsorption coefficient:

$$U_A = \frac{1}{4\pi} J_1 \tag{30}$$

2. Differential free energy of adsorption:

$$\overline{\Delta A} = -RT \ln \frac{J_1}{4\pi} \tag{31}$$

3. Differential energy of adsorption:

$$\overline{\Delta U} = RT \frac{J_2}{J_1} \tag{32}$$

4. Differential entropy of adsorption:

$$\overline{\Delta S} = R \ln \frac{J_1}{4\pi} + R \frac{J_2}{J_1} \tag{33}$$

5. The specific heat capacity of the adsorbed molecule can be derived from the following equation, which gives the difference between the heat capacity of the adsorbed molecule and of the molecule in the gas phase:

$$\Delta C_v = R \left[ \frac{J_3}{J_1} - \left( \frac{J_2}{J_1} \right)^2 \right] \tag{34}$$

In these equations [15],

$$J_n = \iiint \left( \frac{\phi}{kT} \right)^{n-1} \exp \frac{-\phi}{kT} \, dz \, \sin\theta \, d\theta \, d\psi \tag{35}$$

The quantum correction factor that Pitzer and Gwinn [40] introduced and Kiselev and Poshkus [16, 17] calculated has not been taken into account, for its influence is very small: in all the cases we have studied, this factor is between 0.999 and 0.99 [41].

## III. EXPERIMENTAL MEASUREMENT OF THERMODYNAMIC FUNCTIONS

Gas chromatography offers an accurate and fast method for determining the thermodynamic functions of adsorption. The net retention volume of a compound is the volume of carrier gas flowing through the column during the time between injection of a pulse of that compound and elution of the mass center of the corresponding band, which is corrected for decompression and for gas holdup of the column. The adsorption isotherm is obtained by gas solid chromatography from the change of the net retention volume $V_R^\circ$ ($cm^3$) with the amount of solute in the gas phase, $n_g(g/cm^3)$, according to the relation [42-44]:

$$n_s = \frac{1}{A} \int_0^{a_g} V^\circ_R \, dn_g \tag{36}$$

A is the surface area of the adsorbent and $n_s$ is the amount adsorbed per unit surface area ($g/m^2$), in equilibrium with $a_g$. The net retention volume is obtained in practice from the gaseous volume of the column $V_g$, and the column capacity factor ($k' = (t_R - t_m)/t_m$), through the relation

$$V_R^\circ = k' \, V_g \tag{37}$$

$t_R$ is the retention time of the solute and $t_m$ is the retention time of an unretained compound (i.e. methane). Methane is not completely inert over graphitized thermal carbon black, even at a temperature well above ambient. Around 100°C, the column capacity factor k', with conventional packed column, is about 0.005. This effect is important only when very accurate measurements are carried out. Theoretical and experimental results on the adsorption of methane on graphitized carbon black will be published soon.

At zero surface coverage, the retention volume per unit surface area, $U_A = V_R^\circ/A$, is equal to the slope of the isotherm at the origin [44]; for practical purposes the isotherm is nearly linear in this region. When the isotherm is plotted as $n_s$ vs p (partial pressure of the adsorbate), the slope of the linear portion at the origin, K (Henry coefficient), is simply related to $U_A$:

$$K = \frac{U_A}{RT} \tag{38}$$

A change in retention volume with the amount of sample injected is observed when the isotherm is not linear in the sample size range studied. If the amount of solute injected into the column is small enough however, the adsorption isotherm can be considered as linear.

The maximum concentration in the gas phase at the column outlet is given by the following equation,

$$n_g^M = \frac{m\sqrt{N}}{V_R\sqrt{2\pi}} \tag{39}$$

where m is the amount of solute injected; N is the number of theoretical plates; and $V_R$ is the retention volume (i.e., product of outlet flow-rate by retention time). The retention volume $V_R$ is not corrected for the gas holdup of the column so that

$$\frac{V_R^\circ}{V_R} = \frac{k'}{1 + k'} \tag{40}$$

The maximum concentration $n_s^M$ in the adsorbed phase at the column outlet is accordingly

$$n_s^M = n_g^M \frac{V_R^\circ}{A} \tag{41}$$

Then, combining Eqs. (39) to (41) gives

$$n_s^M = \frac{m\sqrt{N}}{A\sqrt{2\pi}} \frac{k'}{1 + k'} \tag{42}$$

For a 2-m-long column filled with graphitized carbon black ($A = 28.4\ m^2$), $k' = 7.65$ for benzene at 373°K. With a 0.1-$\mu$g sample, the maximum density of benzene molecules adsorbed at the outlet end of the column is

$$n_s^M = 0.39 \cdot 10^{-7}\ g/m^2$$

Near the injection point of the column (column length = 2 cm),

$$n_s^{M^2} = 0.39 \cdot 10^{-6}\ g/m^2$$

This value is obtained from Eq. (42), which shows that $n_s^M$ is inversely proportional to the square root of the column length [45]. The surface occupied by a molecule of benzene can be estimated to be 47.2 $\mathring{A}^2$ [46]:

the amount needed to form a complete monolayer is $2.73\ 10^{-4}$ g/m$^2$ . The maximum surface coverage at the column outlet is thus $1.4\ 10^{-4}$, and at 2 cm from the injection point, $1.4\ 10^{-3}$. This example shows that the surface coverage at which gas chromatographic measurements can be made with precision is much lower than the surface coverage that can be studied by static experiment, and that the former technique is meaningfully operative within the initial linear part of the adsorption isotherm. Gas-solid chromatography is then an important method of studying adsorption thermodynamics without adsorbate-adsorbate interactions.

The change in the differential free energy of the adsorption associated with the transfer of a molecule from the gaseous state to the adsorbed state, at constant temperature is [47]

$$\overline{\Delta A} = RT \log \frac{a_g}{a_s} - RT \log \frac{a_g^\circ}{a_s^\circ} \tag{43}$$

where $a_g$ and $a_s$ are the activities in the gasous and adsorbed phases and $a_g^\circ$ and $a_s^\circ$ represent the activities in the tridimensional and bidimensional standard states. If the standard state is chosen so that $a_g^\circ/a_s^\circ = 1$, then, when both gaseous and adsorbed phases are ideal:

$$\overline{\Delta A} = -RT \log U_A \tag{44}$$

The differential energy of adsorption is obtained from the change of $U_A$ with temperature.

$$\overline{\Delta U} = -R \frac{d \log U_A}{d(1/T)} \tag{45}$$

It can be obtained directly by plotting the column capacity factor k' vs (1/T). The slope of the straight line, proportional to the differential energy of adsorption is determined by a least-square method. In fact, this plot is not exactly linear: the curvature depends on the variation in heat capacity between the adsorbed and the gas molecule, but very accurate measurements of k' make it possible to determine $\Delta C_v$. The differential entropy of adsorption is easily derived from $\overline{\Delta A}$ and $\overline{\Delta U}$.

## IV. RESULTS

To illustrate the possibilities of the theory discussed above, we present the results obtained with three molecules: the flat, aromatic benzene and naphthalene and the elongated ethane molecules. More complete and

systematic results will be published soon [48]. Table 4 lists the values calculated for benzene after models A, B, and C, for naphthalene after models A, B, C, and D, and for ethane after models A, B, Ea, Eb, Fa, and Fb and compare them with experimental data.

For the molecules of benzene and ethane, the model D cannot be used for there is no potential barrier hindering the rotation of these molecules around their main axis of symmetry, all the positions of the molecules around this axis being equivalent. Then Eq. (17) has no significance.

Figures 5 and 6 show the variations of the retention volumes of benzene, naphthalene, and ethane with the temperature, derived from experimental data and from the different models studied.

The adsorption of the benzene (cf. Fig. 5) molecule is well accounted for by the model C, which takes into account its flat, symmetrical structure and assumes harmonic vibrations of its mass center perpendicular to the graphite surface and harmonic oscillations of the ring around its two main axes of inertia.

For naphthalene, models C and D give similar results, but Model D is slightly better. This model assumes a hindered rotation of the molecule around its main axis of inertia perpendicular to the molecule plane. That the theoretical results derived from models C and D are nearly the same is owing to the size of the molecule, which makes the potential barrier hindering the rotation very low (2 kcal/mole).

For benzene as for naphthalene, it can also be observed that both models A and B, which give the same probability to all positions of the molecule above the adsorbent surface, do not suitably describe the behavior of these planar molecules on the graphite lattice.

Models Eb and Fa seem to be equivalent in describing the behavior of ethane adsorbed on graphite. Physically, the model Eb, which assumes free rotation around the C-C axis of the molecule and around the axis of inertia perpendicular to the C-C bond and the graphite plane, seems to be more natural than the Fa model, which assumes hindered rotation around this last axis and harmonic oscillations around the C-C bond. Such oscillations around a $C_3$ axis are improbable. For reasons yet unknown however, it seems that the model Fa is about as good as the model Eb in describing the adsorption of quasilinear molecules. This is perhaps because in all the calculations, free rotation of the methyl groups around the C-C bond has been assumed, which is not exact.

These results show that very accurate prediction of the retention volumes can be made for aromatic compounds, the error being between 2% and 4% (cf. Table 4). No adjustment of the constants has been made to obtain these results, which are derived straightforward from the theory

TABLE 4

Comparison between Experimental and Theoretical Retention Volume $U_A$ ($cm^3/m^2$) Adsorption Energy ($-\overline{\Delta U}$, kcal/mole) and Adsorption Entropy ($-\overline{\Delta S}$, cal/mole °K).

| Compound | | Experimental | A | B | C | D | $E_a$ | $E_b$ | $F_a$ | $F_b$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Benzene (100°C) | log $U_A$ | 0.304 | 0.522 | 0.509 | 0.301 | - | - | - | - | - |
| | $-\overline{\Delta U}$ | 9.1 | 9.73 | 9.78 | 9.63 | - | - | - | - | - |
| | $-\overline{\Delta S}$ | 22.94 | 23.70 | 23.90 | 24.44 | - | - | - | - | - |
| Naphthalene (280°C) | log $U_A$ | 0.296 | 0.539 | 0.530 | 0.324 | 0.254 | - | - | - | - |
| | $-\overline{\Delta U}$ | 14.8 | 15.22 | 15.30 | 15.03 | 14.48 | - | - | - | - |
| | $-\overline{\Delta S}$ | 25.46 | 25.07 | 25.24 | 25.70 | 25.02 | - | - | - | - |
| Ethane (20°C) | log $U_A$ | - 1.272 | - 0.997 | - 1.038 | - | - | - 0.720 | - 1.184 | - 1.396 | - 1.860 |
| | $-\overline{\Delta U}$ | 4.3 | 4.21 | 4.31 | - | - | 4.40 | 4.40 | 4.11 | 4.11 |
| | $-\overline{\Delta S}$ | 21.37 | 18.92 | 19.44 | - | - | 18.31 | 20.43 | 20.40 | 22.53 |

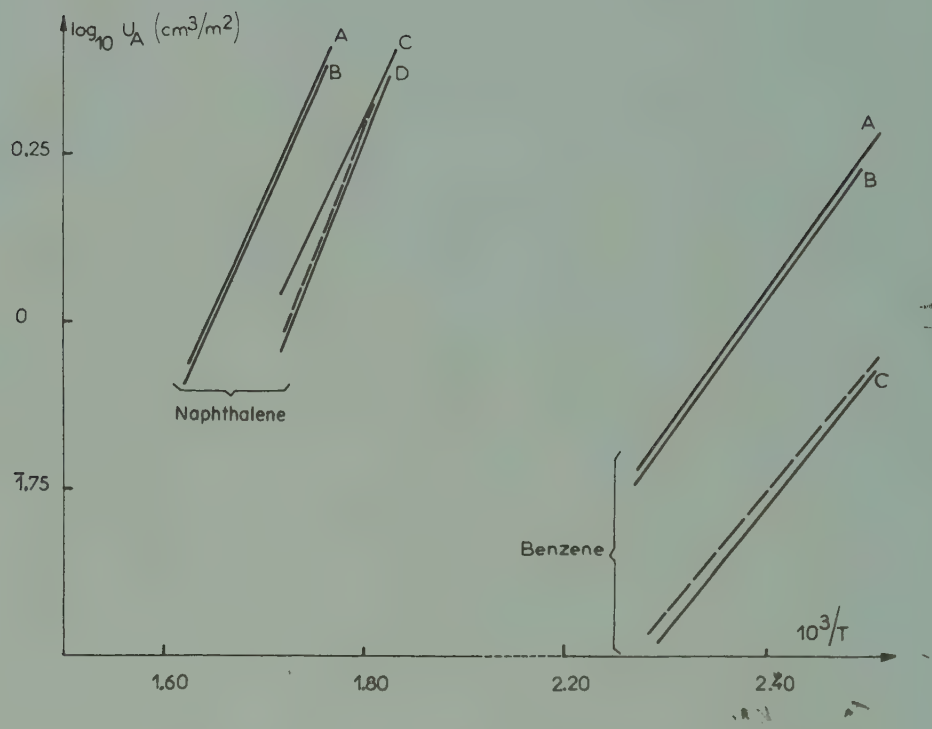



FIG. 5. Variation of the adsorption coefficient as a function of temperature (abscissa: $10^3/T$, T °K). Comparison between calculated values (solid lines) and experimental data (dashed lines) for benzene (models A, B and C) and naphthalene (models A, B, C, and D).

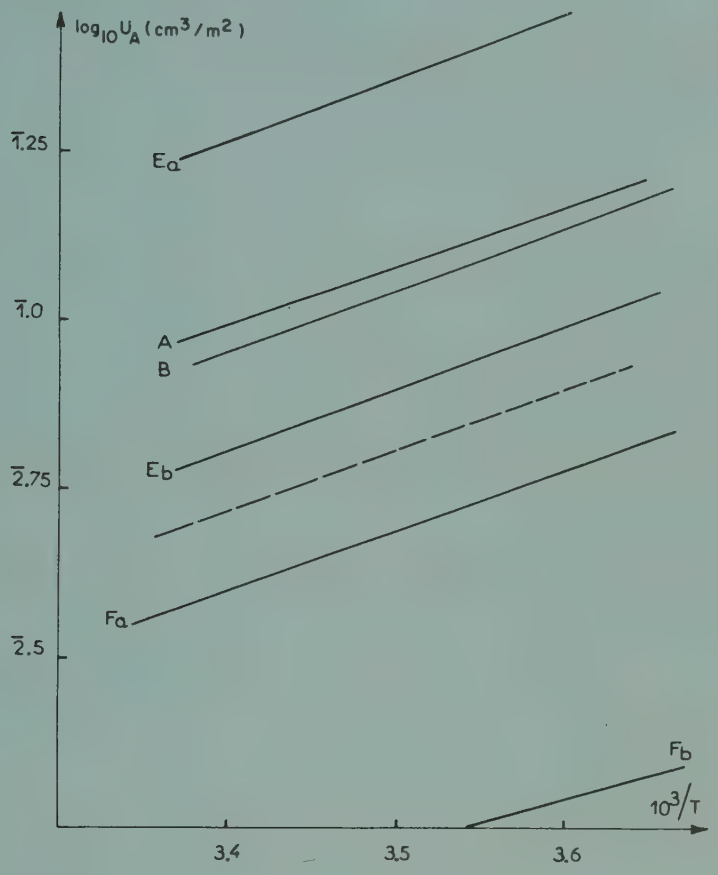



FIG. 6. Variation of the adsorption coefficient as a function of temperature. Comparison between calculated values (solid lines) according to models A, B, Ea, Eb, Fa, and Fb, and to experimental data (dashed lines) for ethane.

and the values of the constants generally accepted (cf. Table 1). We believe that the approximations Kiselev et al. previously found necessary preclude a precise description of the separation of geometrical isomers. With modern computers, these approximations are no longer necessary and as a result much more accurate predictions are possible.

Further results [48] will illustrate the predictive value of molecular statistical thermodynamics applied to gas-solid chromatography, especially for homologous compounds and isomers.

## V. CONCLUSION

The principles of the molecular statistical theory of adsorption are very general but their application to a large number of molecules and adsorbents is possible if certain assumptions, which are not too restrictive, are made. These assumptions are listed herewith.

The adsorbent surface is homogeneous.

The adsorption potential is described by the summation of all the binary interactions, between any atom of the adsorbed molecule and any atom of the adsorbent.

Each of these binary interactions is given by the same formula, which applies to the interaction between real gases (Buckingham or Lennard-Jones potentials, Kirkwood-Müller relations, van der Waals radii).

The contribution to the total surface area of the adsorbent of the facets parallel to the various crystallographic planes are known and the surface defects are few.

The quantum partition function can be derived from the classical one by multiplication by a quantic factor that in most cases practically equals unity.

The vibrational state of the molecule is not affected by physical adsorption.

When the molecule has internal rotational degrees of freedom, it can be considered a mixture of the various stable rotamers in equilibrium, which are considered rigid.

Of the three translational degrees of freedom of the molecule in the gas phase, the two that are parallel to the surface remain unchanged, and the one that is perpendicular becomes a harmonic oscillation of the molecule mass-center.

Various models can be derived for the transformation of the rotational degrees of freedom. For spherical or quasispherical molecules they remain unchanged. For other molecules, the strong gradient of the

adsorption potential results in a preferential orientation that hinders some rotations that become either oscillations or hindered rotations around the corresponding axis.

The molecule is not polarized by the adsorption. If the molecule has a dipole moment, the contribution due to the polarization of the adsorbent is added to the adsorption potential. This problem however deserves a further study.

Very few adsorbents fulfill these conditions, especially the first, fourth, and last ones.

All these assumptions result in extensive calculations, because for many molecules, several models have to be checked and most of them have different rotational isomers. These calculations can be carried out easily using a modern computer however. As experimental data can be obtained easily and accurately with gas chromatography, a method that allows measurements at very low surface coverages, it is possible to determine the degree of agreement between the theoretical results and the experimental data for molecules of various shapes [41, 48].

## APPENDIX I

### Calculating the adsorption potential derivatives $\phi''_{z^2}$ and $\phi''_{\theta^2}$

The calculations in models C, D, E, and F need the values of the second derivatives of the potential relative to $z^2$ and $\theta^2$ at the equilibrium position of the molecule on the adsorbent surface. For an atom, the equilibrium distance $z_o$ is the sum of the van der Waals radii of the graphite carbon atom and of the adsorbate atom. For the molecule, the equilibrium distance $z_o$ is calculated after the molecular adsorption potential but is practically equal to the sum of the van der Waals radii of the graphite carbon atoms and of the largest groups of the molecule (for example, $CH_3$ for toluene and CH for benzene). The value of $\phi''_{z^2}$ at the equilibrium distance $z_o$ is obtained by differentiation of the potential equation, noting that the first derivative, $\phi'_z$, is zero at the equilibrium distance:

$$\phi''^{LJ}_{z^2} = z_o^2 \left[ -48 \sum_j C_{ij1}\, r_{ij}^{-10} - 80 \sum_j C_{ij2}\, r_{ij}^{-12} + 168 \sum_j B_i^{LJ}\, r_{ij}^{-18} \right] \qquad \text{(I-1)}$$

$$\phi''^{B}_{z^2} = z_o^2 \left[ -48 \sum_j C_{il} r_{ij}^{-10} - 80 \sum_j C_{ij2} r_{ij}^{-12} + \sum_j \left( \frac{1}{r_{ij}^2} + \frac{\rho}{r_{ij}^3} \right) \frac{B_i^B}{\rho 2} \exp \frac{-r_{ij}}{\rho} \right] \quad \text{(I-2)}$$

At the equilibrium distance $z_o$, the second derivative $\phi''_{\theta^2}$ equil is related to $\phi''^{o}_{iz^2}$, the second derivative with respect to $z^2$, for each atom center, at the equilibrium distance $z_o$, through the relation

$$\phi''_{\theta^2 \text{equil}} = \sum_i \phi''^{o}_{iz^2} \left( \frac{\delta z}{\delta \theta} \right)^2_{\text{equil}} \quad \text{(I-3)}$$

For model D, the equilibrium position is $\theta = 0$, $z = z_o + D_i \sin\theta$. For Models C, E, and F, the equilibrium position is $\theta = \pi/2$, $z = z_o + D_i \cos\theta$. $D_i$ is the distance of the atom center to the rotation axis around which the angle of rotation is $\theta$.

One can then write

$$\left( \frac{\delta z}{\delta \theta} \right)_{\text{equil}} = D_i \quad \text{(I-4)}$$

In the same way, the second derivative $\phi''_{\psi^2}$ equil is given by the relation

$$\phi''_{\psi^2 \text{equil}} = \sum_i \phi''^{o}_{iz^2} \left( \frac{\delta z}{\delta \psi} \right)^2_{\text{equil}} = \sum_i \phi''^{o}_{iz^2} D_i^2 \quad \text{(I-5)}$$

if $D_i$ is now the distance of the atom center to the rotation axis around which the angle of rotation is $\psi$.

It should be realized that for C, E, and F models, in which OX and OZ are the two main axes in the molecular plane, $\phi''^{\pi/2}_{\theta^2}$ at the equilibrium position is given by

$$\phi''^{\pi/2}_{\theta^2 \text{equil}} = \sum_i (\phi''_{iz^2})_{\text{equil}} (Z_i^2 + Y_i^2) \quad \text{(I-6)}$$

$\phi''^{o}_{\psi^2}$ is derived directly from the above calculations by changing $\theta$ into $\psi$ and $Z_i$ into $X_i$:

$$\phi''^{o}_{\psi^2 \text{equil}} = \sum_i (\phi''_{iz^2})_{\text{equil}} (X_i^2 + Y_i^2) \quad \text{(I-7)}$$

Here $D_i$ is the distance to the lowest axis of inertia of the molecule OZ. In the D model, in which OZ is the main axis perpendicular to the molecular plane, the equilibrium position corresponds to $\theta = 0$, where $\theta$ is the angle between the plane of the molecule and the plane of graphite. The calculation of $\phi''^{\circ}_{\theta^2}$ is given by

$$\phi''^{\circ}_{\theta^2\ \text{equil}} = \sum_i (\phi''_{iz^2})_{\text{equil}} \ (Y_i^2 + Z_i^2) \qquad \text{(I-8)}$$

The axis of rotation is the axis of lowest moment of inertia, OX.

A big difficulty arises with the calculation of the contribution to $\phi''^{\circ}_{\theta^2}$ or $\phi''_{\psi^2}$ of the hydrogen atoms of the methyl groups that rotate freely around the C-C bond. The calculation is given in Appendix II.

## APPENDIX II

### Calculating the adsorption potential second derivative $\phi''_{\theta^2}$ for a methyl group

In calculating $\phi''^{\circ}_{\theta^2}$ for Model D and $\phi''^{\pi/2}_{\theta^2}$ and $\phi''^{\circ}_{\psi^2}$ for Model C (and for quasilinear molecules), the hydrogen atoms of the $CH_3$ groups are treated separately. As there is free rotation of the methyl groups around the C-C bond, the integration of Eq. (I-6) for all the positions of the hydrogen atoms of the methyl groups is necessary.

It is sufficient to explain only the calculation of $\phi''^{\circ}_{\theta^2}$ for Model D; the calculation of $\phi''^{\circ}_{\psi}$ (Model C and linear molecules) can thence be derived by calculating the distance $D_i$ to the axis of rotation, which is the axis of lowest moment of inertia (shown previously in Appendix I).

The following calculation is derived for a methyl group bound so that the C-C bond has no special orientation with respect to the main plane of inertia of the molecule, thus it is valid for any molecule.

In Fig. 7, the reference axes system OXYZ (axis parallel or perpendicular to the surface of the adsorbent) is translated into the reference axes system C $X_c$ $Y_c$ $Z_c$, where C is the center of the carbon atom of the methyl group. B is the angle between the axis $\vec{CZ}$ and the axis $\vec{Cg}$, passing through the mass-center G of the three hydrogen atoms. A is the angle between the axis $\vec{CY}$ and the projection $\vec{Cg_1}$ of $\vec{Cg}$ on the $X_cCY_c$ plane. The three hydrogen atoms are placed on a circle $\mathcal{C}$ centered in G, with diameter $(2/3)d\sqrt{8}$, where d is the CH distance; obviously CG = d/3.

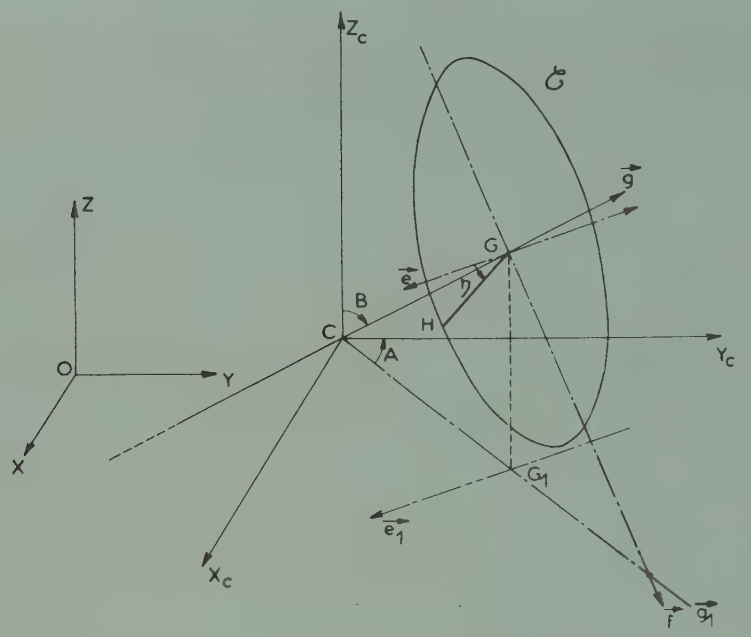



FIG. 7. Schematic representation of a freely rotating hydrogen atom of a $CH_3$ group. $\vec{OX}$, $\vec{OY}$, main axes of the molecule; $\vec{OX}$, axis of the $\theta$ rotation; C, center of the carbon atom of the $CH_3$ group; G, mass center of the three hydrogen atoms of the $CH_3$ group; H, current position of the hydrogen atom of the $CH_3$ group; $\mathcal{C}$, circle described during the free rotation of the three hydrogen atoms around G.

The reference axes system centered in G (Gefg) is defined as follows: $\vec{Ge}$ is the diameter of the circle $\mathcal{C}$, which is perpendicular to the ZCG plane, and $\vec{Gf}$ is the diameter of this circle, which is in the ZCG plane. We calculate the position of one of the hydrogen atoms as a function of the angle $\eta(\vec{Ge}, \vec{GH})$. Then the other two atoms are on the circle $\mathcal{C}$ at angles $\eta + 2\pi/3$ and $\eta + 4\pi/3$. All positions of the H atoms are catered for by integrating $\eta$ over $2\pi$.

The molecule rotates by an angle $\theta$ around the $\vec{OX}$ axis, i.e., the axes of lowest moment of inertia, $X_c$, $Y_c$, and $Z_c$, are the coordinates of the carbon atom center in the OXYZ reference system (molecular system) (Figs. 3 and 7).

To calculate the second derivative $\phi''^{0}_{\theta^2}$ at the equilibrium position of the molecule, for the hydrogen atoms of the $CH_3$ group (Model D), it is necessary to know the $(\partial z/\partial\theta)^2$ term in Eq. (I-3). From Eq. (I-4), this

derivative must be equal to $D_H^2$ in the equilibrium position, where $D_H$ is the distance of the hydrogen atom to the axis of rotation, i.e., $\overrightarrow{OX}$. This distance is $(Y_H^2 + Z_H^2)^{1/2}$, where $X_H$, $Y_H$, $Z_H$ are the coordinates in the OXYZ system (Fig. 7).

In the Gefg system, the coordinates of an hydrogen atom are

$$e = \frac{d\sqrt{8}}{3} \cos \eta$$

$$f = \frac{d\sqrt{8}}{3} \sin \eta \qquad \text{(II-1)}$$

$$g = 0$$

The matrix of the rotation from the XYZ system to the efg system is the following:

$$\begin{pmatrix} \cos A & -\sin A & 0 \\ \sin A \cos B & \cos A \cos B & -\sin B \\ \sin A \sin B & \cos A \sin B & \cos B \end{pmatrix} \qquad \text{(II-2)}$$

The transformation is orthogonal and it is only necessary to transpose the matrix to get its inverse.

If we take into account the CG translation, the coordinates of one hydrogen of a methyl group in the $C X_c Y_c Z_c$ system can be written

$$X_H^C = \frac{d\sqrt{8}}{3} \cos \eta \cos A + \frac{d\sqrt{8}}{3} \sin \eta \sin A \cos B + \frac{d}{3} \sin A \sin B$$

$$Y_H^C = \frac{-d\sqrt{8}}{3} \cos \eta \sin A + \frac{d\sqrt{8}}{3} \sin \eta \cos A \cos B + \frac{d}{3} \cos A \sin B$$

$$Z_H^C = \frac{-d\sqrt{8}}{3} \sin \eta \sin B + \frac{d}{3} \cos B \qquad \text{(II-3)}$$

The coordinates $Y_H$ and $Z_H$ are easily derived from $Y_H^c$ and $Z_H^c$ through the OC translation:

$$Y_H = Y_H^c + Y_c$$

$$Z_H = Z_H^c + Z_c \qquad \text{(II-4)}$$

The mean distance $Y_H^2 + Z_H^2$ for all positions of the hydrogen atom of the $CH_3$ group is given by

$$D_H^2 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} (Y_H^2 + Z_H^2)\, d\eta \qquad \text{(II-5)}$$

$$D^2 = \frac{4d^2}{9}(\sin^2 A + \cos^2 A \cdot \cos^2 B + \sin^2 B) + \frac{d^2}{9}(\cos^2 A \sin^2 B + \cos^2 B)$$

$$+ \frac{2d}{3}(Z_c \cos B + Y_c \cos A \cdot \sin B) + Y_c^2 + Z_c^2 \qquad \text{(II-6)}$$

The contribution of one hydrogen atom of a methyl group to the second derivative $\phi''_{\theta^2}$ is derived from Eqs. (I-4), and (II-6). The contribution of the methyl group is three times larger. The calculation has to be carried out for each methyl group.

## REFERENCES


1. T. L. Hill, J. Chem. Phys. 16, 181 (1948).
2. J. W. Drenan and T. L. Hill, J. Chem. Phys. 17, 775 (1949).
3. W. A. Steele, "The Gas-Solid Interface," vol. 1, ed. E. A. Flood, Marcel Dekker, New York, 1967. Chap. 10.
4. D. White and E. N. Lassettre, J. Chem. Phys. 32, 72 (1960).
5. A. A. Evett, J. Chem. Phys. 33, 789 (1960).
6. A. Katorski and D. White, J. Chem. Phys. 40, 3183 (1964).
7. M. Mohnke and W. Saffert, "Gas Chromatography 1962," ed. M. Van Swaay, Butterworths, London, 1962, p. 216.
8. M. P. Freeman and M. J. Hagyard, J. Chem. Phys. 49, 4020 (1968).
9. P. L. Gant, K. Yang, M. S. Goldstein, M. P. Freeman, and A. I. Weiss, J. Phys. Chem. 74, 1985 (1970).
10. A. V. Kiselev and D. P. Poshkus, Trans. Faraday Soc. 59, 176 (1963).
11. D. P. Poshkus, Disc. Faraday Soc. 40, 195 (1965).
12. D. P. Poshkus, Russ. J. Phys. Chem. 39, 1582 (1965).
13. A. V. Kiselev and D. P. Poshkus, Dokl. Akad. Nauk SSSR 139, 1145 (1961).
14. A. V. Kiselev and D. P. Poshkus, Trans. Faraday Soc. 59, 428 and 1438 (1963).

15. A. V. Kiselev, D. P. Poshkus, and A. Y. Afreimovich, Russ. J. Phys. Chem. 39, 630 (1965).

16. A. V. Kiselev and D. P. Poshkus, Russ. J. Phys. Chem. 39, 204 (1965).

17. D. P. Poshkus and A. Y. Afreimovich, Russ. J. Phys. Chem. 42, 626 (1968).

18. A. V. Kiselev, D. P. Poshkus, and A. Y. Afreimovich, Russ. J. Phys. Chem. 42, 1345 (1968).

19. A. V. Kiselev, D. P. Poshkus, and A. Y. Afreimovich, Russ. J. Phys. Chem. 42, 1348 (1968).

20. A. V. Kiselev, D. P. Poshkus and A. Y. Afreimovich, Russ. J. Phys. Chem. 44, 545 (1970).

21. D. P. Poshkus and A. Y. Afreimovich, J. Chromatogr. 58, 55 (1971).

22. A. V. Kiselev and D. P. Poshkus, Russ. J. Phys. Chem. 43, 153 (1969).

23. D. P. Poshkus, J. Chromatogr. 49, 146 (1970).

24. A. Di Corcia and A. Liberti, Trans. Faraday Soc. 66, 967 (1970).

25. A. J. Bennett, B. McCarroll, and R. P. Messmer, Phys. Rev. B 3, 1397 (1971).

26. N. N. Avgul, A. V. Kiselev, I. A. Lygina, and D. P. Poshkus, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, 1196 (1959).

27. N. N. Avgul, A. A. Isirikyan, A. V. Kiselev, I. A. Lygina, and D. P. Poshkus, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, 1314 (1957).

28. J. G. Kirkwood, Phys. Z. 33, 57 (1932). A. Muller, Proc. Roy. Soc. A 154, 624 (1936).

29. R. Heller, J. Chem. Phys. 9, 154 (1941).

30. A. V. Kouznetsov and G. Guiochon, J. Chim. Phys. 66, 257 (1969).

31. G. Curthoys and P. A. Elkington, J. Phys. Chem. 71, 1477 (1967).

32. A. V. Kouznetsov, C. Vidal-Madjar, and G. Guiochon, Bull. Soc. Chim. France, 1440 (1969).

33. A. V. Kiselev, A. A. Lopatkin, and L. G. Ryaboukhina, Bull. Soc. Chim. France, 1324 (1972).

34. P. Broier, A. V. Kiselev, E. A. Lesnik, and A. A. Lopatkin, Russ. J. Phys. Chem. 42, 1350 (1968) and 43, 844 (1969).

35. G. D. Mayorga and D. L. Peterson, J. Phys. Chem. 76, 1641, 1647 (1972).

36. A. V. Kiselev, A. A. Lopatkin, and E. R. Razumova, Russ. J. Phys. Chem. 44, 82 (1970) and 43, 1004 (1969).

37. R. M. Barrer, Proc. Roy. Soc. A. 161, 476 (1937).

38. C. Vidal-Madjar, L. Jacob, and G. Guiochon, Bull. Soc. Chim. France, 3105 (1971).

39. A. Pacault, "Eléments de thermodynamique statistique," Masson, Paris, 1963.

40. K. S. Pitzer and W. D. Gwinn, J. Chem. Phys. 10, 428 (1942).

41. C. Vidal-Madjar and G. Guiochon, Bull. Soc. Chim. France, 3110 (1971).

42. J. F. K. Huber and A. I. M. Keulemans, "Gas Chromatography 1962," ed. M. Van Swaay, Butterworths, London, 1962, p. 26.

43. A. Saint Yriex, Bull. Soc. Chim. France, 3407 (1965).

44. L. D. Belyakova, A. V. Kiselev, and N. V. Kovaleva, Bull. Soc. Chim. France, 285 (1967).

45. R. L. Gale and R. A. Beebe, J. Phys. Chem. 68, 555 (1964).

46. C. Pierce, J. Phys. Chem. 73, 813 (1969).

47. R. M. Barrer and L. V. C. Rees, Trans. Faraday Soc. 57, 999 (1961).

48. C. Vidal-Madjar, M. F. Gonnord, G. Guiochon, J. Colloid Interface Sci. (1975), to be published.

Annexe II-2

# Molecular Statistical Theory of Adsorption

## Prediction of the Thermodynamical Functions of Adsorption of Hydrocarbons on Graphitized Thermal Carbon Black

CLAIRE VIDAL-MADJAR, MARIE-FRANCE GONNORD, AND GEORGES GUIOCHON

*Laboratoire de Chimie Analytique Physique, Ecole Polytechnique, 17 Rue Descartes, 75005-Paris, France*

Received November 30, 1973; accepted January 31, 1975

The molecular statistical theory of adsorption has been applied to the calculation of the adsorption equilibrium coefficient, the retention volume, the differential energy and entropy of adsorption on graphite for various hydrocarbons of very different molecular shape, size, and polarizability: quasiplanar molecules like benzene, methyl and polymethylbenzenes, naphthalene, methyl and polymethylnaphthalenes and quasilinear molecules like ethane, propane, n-butane, cis, and trans 2-butenes and 1-butene.

The behavior of the molecules studied above the surface of graphite is accounted for using quasirigid models, taking into account their geometrical structure. As *n*-butane and 1-butene have rotational isomers, it has been assumed that these gases are mixtures of the various conformers at equilibrium.

A good agreement is found between the theoretical results and the experimental data derived from gas chromatographic measurements on graphitized thermal carbon black.

## INTRODUCTION

There cannot be complete understanding of physical adsorption until we are able to calculate the equilibrium constant and the thermodynamic functions of adsorption for any molecule. Often, a rigorous solution has been obtained only for the adsorption of the hydrogen molecule on a "homogeneous" surface (1, 2). However, it is now possible to overcome many of the recognized difficulties by adopting a semi-empirical potential similar to that which describes molecular interactions and to use the statistical-mechanical theory of adsorption (3–5).

Halsey and his coworkers (6, 7) using different models for the adsorption potential have described the adsorption of rare gases on graphite. For more complex molecules, like diatomic molecules and benzene, adsorbed on a homogeneous surface, the principles of the calculation of the adsorption equilibrium constant in classical mechanics were enunciated by Hill (3, 4).

Adopting a Buckingham or a Lennard–Jones adsorption potential (8, 9), Kiselev and Poshkus (10) have calculated the thermodynamic functions of adsorption of argon and benzene on graphite. They have shown that the quantum corrective term proposed by Hill is usually insignificant at the temperatures where experimental measurements are possible.

For lower alkanes, Kiselev and coworkers (11) followed a more empirical method. They adjusted the attractive constant in the adsorption potential for the carbon atom so that the results of the calculation can be in good argeement with the experimental data. The calculations are no longer based on the general independent properties of the adsorbate and the adsorbent, e.g., their respective polarizabilities and geometrical structure.



Copyright © 1975 by Academic Press, Inc.
All rights of reproduction in any form reserved.

In this work, we use the molecular statistical theory of adsorption for the a priori calculation of the thermodynamical functions of adsorption (free energy, differential heat, and entropy of adsorption) on the surface of graphite. The models introduced previously for the adsorption potential and developed in a complete calculation of the partition function of adsorption in classical mechanics (12) will be tested for various hydrocarbons that differ widely by their shape, size, and polarizability: quasiplanar molecules like benzene and methyl substituted benzenes, naphthalene and methyl substituted naphthalenes, and quasilinear molecules such as ethane, propane, normal butane, cis, and trans 2-butenes and 1-butene.

The quasilinear molecules differ by the number of carbon atoms in the chain, the hybridization of these carbon atoms ($sp^2$ or $sp^3$), their conformation, and the height of the energy barrier between the rotational isomers. Free rotation of the methyl group has been taken into account in these calculations for all compounds, especially the methyl and polymethyl aromatics.

Although the calculations are made for graphite, the measurements are carried out on graphitized thermal carbon black, because its particles are aggregates of small polyhedral particles, each face of which is a plane 001 of the graphite lattice, and because its surface is very homogeneous (13).

The thermodynamic functions of adsorption at zero surface coverge can be measured directly by gas chromatography (GC) (14), which is presently the best method available since measurements can be carried out down to $10^{-4}$ of a monolayer where adsorbate–adsorbate interactions are negligible. A comparison of calculated and GC experimental results will show how well the behavior of each of the adsorbed molecules is represented by the various models considered and what confidence can be placed in the prediction of thermodynamic quantities by statistical thermodynamics. This will especially indicate whether the treatment suggested for rotational isomers is acceptable or not (11).

## THEORETICAL

Statistical thermodynamics allows the derivation of thermodynamic functions of adsorption from the partition function of the adsorbed molecule if the interaction potential of the molecule with the graphite lattice is known.

### I. The Potential Energy of Adsorption

As the present state of theory does not permit *ab initio* calculation, Kiselev and his coworkers (8, 9) have introduced a semiempirical expression corresponding to the Lennard–Jones dispersion forces potential:

$$\phi_i = -\sum_j C_{ij1} r_{ij}^{-6} - \sum_j C_{ij2} r_{ij}^{-8} + B_i \sum_j r_{ij}^{-12}. \quad [1]$$

In this equation $r_{ij}$ is the distance between the $i$th atom center of the adsorbate molecule and the $j$th atom center of the adsorbent. The adsorption potential energy of the molecule is taken as the sum of the adsorption potential energies of its separate atoms $\phi_i$. For individual atoms it is thus calculated taking into account a dipole–dipole term ($\sum r_{ij}^{-6}$) and a dipole–quadrupole term ($\sum r_{ij}^{-8}$) in the potential of the dispersion–attraction forces. The repulsion forces are represented with a ($\sum r_{ij}^{-12}$) term. The quadrupole–quadrupole term is not taken into consideration for it is less than 1% of the dipole–dipole term. The constants of attraction are calculated using the Kirkwood–Muller formula (15):

$$C_{ij1} = 6mc^2\alpha_i\alpha_j \frac{1}{\alpha_i/\chi_i + \alpha_j/\chi_j}. \quad [2]$$

and an analogous expression for $C_{ij2}$ (16):

$$C_{ij2} = \frac{45h^2}{32\pi^2 m}\alpha_i\alpha_j \left[ \frac{1}{\frac{2\alpha_j\chi_i}{\alpha_i\chi_j} + 1} + \frac{1}{\frac{2\alpha_i\chi_j}{\alpha_j\chi_i} + 1} \right] \quad [3]$$

TABLE I

PARAMETERS USED IN THE CALCULATION OF THE FORCE CONSTANTS OF THE ADSORPTION POTENTIAL

| | C graphite | C | H |
|---|---|---|---|
| Polarizability (Å³) | 0.937 (17) | 0.96 (11) | 0.43 (11) |
| Diamagnetic susceptibility ($10^{-5}$ Å³) | 1.054 (17) | 1.23 (11) | 0.37 (11) |
| Atomic radius (Å) | 1.70 (17) | 1.70 (11) | 1.30 (11) |
| $C_{i1}$ (Å⁶ × kcal/mole) | — | 381.33 | 139.02 |
| $C_{i2}$ (Å⁸ × kcal/mole) | — | 595.01 | 268.12 |
| $B_i \times 10^{-3}$ (Å¹² × kcal/mole) | — | 658.29 | 117.12 |

where $h$ is the Planck constant, $m$ the electron mass, and $c$ the light velocity; $\alpha_i$ and $\chi_i$ are the polarizability and diamagnetic susceptibility of the $i$th atom, and $\alpha_j$ and $\chi_j$ are those of the adsorbent atom.

Table I gives the constants used for all our calculations. The constants for the repulsion forces were calculated for each type of atom at the equilibrium distance between the adsorbate atom and the graphite lattice, at which the repulsion and attraction forces cancel; this equilibrium distance $z_o$ is given by the sum of the Van der Waals radii. The adsorption potential energies are calculated for the infinite surface of graphite by summation over the nearest 10,000 carbon atoms, in a semispherical volume of the graphite crystal using a computer program whose principles have been described in a previous paper (18).

## II. STATISTICAL THERMODYNAMICS OF ADSORPTION

The only way to solve the problem of the interaction of a molecule with a homogeneous surface would be to calculate the different energy levels of the system by resolving the Schrödinger equation, considering all electron–electron interactions and then to apply the conventional results of statistical thermodynamics. The complexity of the calculations grows rapidly with the size of the atoms or molecules involved. Up to now such a study has been made for ortho- and parahydrogen (1, 2, 19) and for some isolated atoms adsorbed on a graphite surface (19). Even for such simple adsorbates, the Molecular Orbital Theory, which is a tempting means of predicting adsorption behavior, has had to be simplified by the Extended Hückel Theory or the CNDO approximation (19). It just cannot be used for molecules more complex than $H_2$.

The problem of the calculation of the adsorbate–adsorbent equilibrium constant and of the thermodynamic functions of adsorption has been solved in classical mechanics (3). The classical partition function for an adsorbed molecule is derived from the Hamiltonian describing the motion of the molecule near the surface with a potential energy function given by $\Phi$. The equilibrium adsorbate-adsorbent constant at low surface coverage or Henry's adsorption constant $K^H$ ($\mu$mole/m²·mm Hg) is then derived from the ratio of the partition functions of the molecule in the adsorbed and gaseous phases (20):

$$K^H = \frac{1}{8\pi^2 ART} \int \cdots \int [\exp(-\phi/RT) - 1] \times \sin\theta dx dy dz d\theta d\varphi d\psi. \quad [4]$$

$x$, $y$, $z$ are the coordinates of the mass center of the molecule, $\theta$, $\varphi$, $\psi$ are the Euler angles of orientation to the surface (Fig. 1), $A$ is the surface area of the adsorbent.

Equation [4] is valid for quasirigid molecules and ignores the perturbation from the surface to the internal vibrational degrees-of-freedom. However, this effect is very likely negligible for a nonspecific adsorption on the homogeneous surface of graphite. On the other hand, perturbations to the internal rotational degrees of freedom are not negligible.

When both gaseous and adsorbed phases are ideal, the retention volume per unit surface area measured by gas solid chromatography is easily related to the adsorbate–adsorbent equilibrium constant (21):

$$V_A = K^H RT, \quad [5]$$

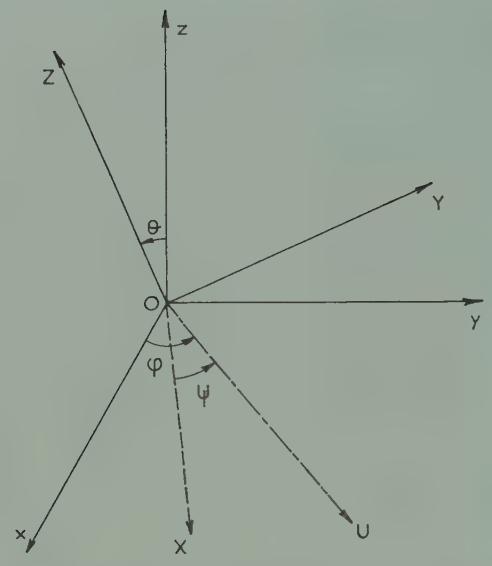



FIG. 1. Schematic representation of the rotation movements of a rigid molecule OXYZ in a motionless reference system Oxyz. To make the calculations clearer and easier to understand, for quasiplanar molecules, OZ is considered nearly perpendicular to the adsorbent surface and for quasilinear molecules it is considered nearly parallel to that surface. $\theta$ is the angle of the molecular plane with the surface. OU is the intersection of the Oxy and OXY planes.

The change in the differential free energy of adsorption associated with the transfer of a molecule from the gaseous state to the adsorbed state, at constant temperature, is (22):

$$\overline{\Delta A} = RT \ln (a_g/a_s) - RT \ln (a_g^\circ/a_s^\circ) \quad [6]$$

where $a_g$ and $a_s$ are the activities in the gaseous and adsorbed phases and $a_g^\circ$ and $a_s^\circ$ are the activities in the tridimensional and bidimensional standard states, respectively. As both phases are ideal we have:

$$\overline{\Delta A} = - RT \ln V_A \quad [7]$$

if the standard state is chosen so that $a_g^\circ/a_s^\circ = 1$.

The differential energy of adsorption is obtained from the change of $V_A$ with temperature:

$$\overline{\Delta U} = - R \frac{d \ln V_A}{d\left(\frac{1}{T}\right)}. \quad [8]$$

It is related to the differential enthalpy of adsorption or to the isosteric heat of adsorption through the relationship:

$$\overline{\Delta H} = \overline{\Delta U} - RT = - q_{st}. \quad [9]$$

The isosteric heat is usually calculated from adsorption data measured over a range of temperature by means of the relationship:

$$q_{st} = - R \left[ \frac{\partial \ln p}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \right]_\tau \quad [10]$$

where $p$ is the equilibrium pressure of the adsorbate at temperature $T$, for constant surface coverage $\tau$. The differential entropy of adsorption is easily derived from $\overline{\Delta A}$ and $\overline{\Delta U}$.

Now, we will discuss the solution to Eq. [4]. This solution depends mainly on the shape of the molecule.

### *Model* A

*1°) Spherical or quasispherical molecules.* As the adsorption potential is not a function of

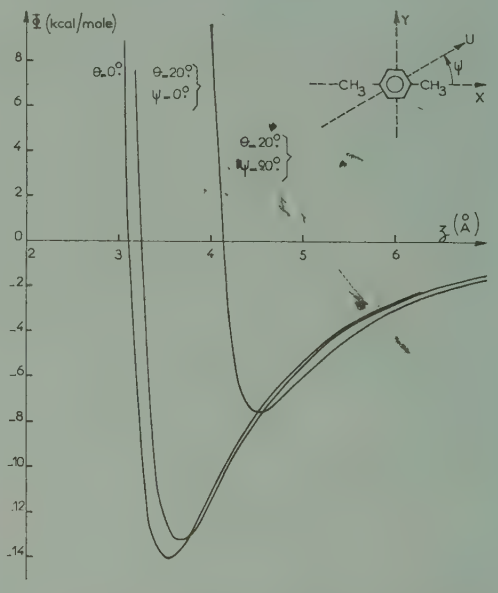



FIG. 2. Variation of the Lennard-Jones adsorption potential of p-xylene with its orientation and distance to the graphite surface.

TABLE II

RELATIONSHIPS GIVING THE SPECIFIC RETENTION VOLUMES[a] CORRESPONDING TO THE DIFFERENT MODELS OF THE ADSORPTION POTENTIAL

| | |
|---|---|
| A | $V_A = \frac{1}{4\pi}\iiint\left[\exp\left(-\frac{\phi}{RT}\right)-1\right]\cdot dz\sin\theta d\theta d\psi$ |
| B | $V_A = \frac{1}{4\pi}\iint\left[\frac{2\pi RT}{\phi_{z^{2\prime\prime}}(\theta,\psi)}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\exp\left(-\frac{\phi_o(\theta,\psi)}{RT}\right)\cdot\sin\theta d\theta d\psi$ |
| C | $V_A = \frac{1}{2\pi}\cdot\left[\frac{2\pi RT}{\phi_{z^{2\prime\prime}o}}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\left[\frac{2\pi RT}{F_1}\right]\cdot\exp\left(-\frac{\phi_o}{RT}\right)$ <br> $\frac{1}{F_1} = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{1}{\phi_{\theta^{2\prime\prime}}(\psi)}\cdot d\psi$ |
| D | $V_A = \frac{1}{\pi}\cdot\left[\frac{2\pi RT}{\phi_{z^{2\prime\prime}o}}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\left[\frac{RT}{\phi_{\theta^{2\prime\prime}o}}\right]\cdot\left[\frac{2\pi RT}{2V_\theta}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\exp\left(-\frac{\phi_o}{RT}\right)$ |
| $E_a$ | $V_A = \frac{1}{2}\cdot\left[\frac{2\pi RT}{\phi_{z^{2\prime\prime}o}}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\left[\frac{2\pi RT}{2V_\theta}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\exp\left(-\frac{\phi_o}{RT}\right)$ |
| $E_b$ | $V_A = \frac{1}{2}\cdot\left[\frac{2\pi RT}{\phi_{z^{2\prime\prime}o}}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\left[\frac{2\pi RT}{\phi_{\theta^{2\prime\prime}\,\pi/2}}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\exp\left(-\frac{\phi_o}{RT}\right)$ |
| $F_a$ | $V_A = \frac{1}{2\pi}\cdot\left[\frac{2\pi RT}{\phi_{z^{2\prime\prime}o}}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\left[\frac{2\pi RT}{\phi_{\psi^{2\prime\prime}o}}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\left[\frac{2\pi RT}{2V_\theta}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\exp\left(-\frac{\phi_o}{RT}\right)$ |
| $F_b$ | $V_A = \frac{1}{2\pi}\cdot\left[\frac{2\pi RT}{\phi_{z^{2\prime\prime}o}}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\left[\frac{2\pi RT}{\phi_{\psi^{2\prime\prime}o}}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\left[\frac{2\pi RT}{\phi_{\theta^{2\prime\prime}\,\pi/2}}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\exp\left(-\frac{\phi_o}{RT}\right)$ |

[a] Cf. Eq. [6].

$x$ and $y$ for molecules larger than methane on the homogeneous graphite surface Eq. [4] becomes:

$$V_A = \frac{1}{4\pi}\iiint[\exp(-\phi/RT) - 1] \times dz\sin\theta d\theta d\psi \quad [11]$$

with $\phi \leqslant 0$, $0 \leqslant \theta \leqslant \pi$; $0 \leqslant \psi \leqslant 2\pi$ the integration being made in all the space available to the molecule and for all orientations of the molecule within that space.

The integration of Eq. [11] can be carried out directly by numerical calculation of the adsorption potential for all the orientations of the molecule on the graphite surface and by separate integration of the variables $z$, $\theta$, and $\psi$.

Figure 2 shows the change of the adsorption potential as a function of $z$, $\theta$, and $\psi$ for p-xylene adsorbed on graphite. Eq. [11] reduces to Eq. [12] for the adsorption of rare gases on graphite:

$$V_A = \int[\exp(-\phi/RT) - 1]dz \quad [12]$$

Halsey and his coworkers (6, 7) have used this equation to describe the adsorption of rare gases on thermal graphitized carbon black. With Steele and Halsey's notations, the limiting value for zero pressure of the gas space, or excess volume $V_{ex}$, that the adsorbed molecules would occupy if present at pressure $p$ is equal to $V_A$:

$$\lim_{p\to 0} V_{ex} = V_A, \quad [13]$$

Model A is the usual mode of operation in classical mechanics. However, it cannot account for the behavior of flat or quasilinear molecules whose rotation is hindered by the surface.

*Model* B

In this model we assume harmonic oscillations perpendicular to the graphite surface. So $\phi$ is approximated by a harmonic expansion into $z$ near $z_1$, the equilibrium distance of the mass center, for given values of $\theta$ and $\psi$ ($z_1$ is a function of $\theta$ and $\psi$):

$$\phi(z, \theta, \psi) = \phi_o + \tfrac{1}{2}(z - z_1)^2 \phi_{z_1{}^2}''(\theta, \psi) \quad [14]$$

where $\phi_{z_1{}^2}''$ is the value of the second derivative $(\partial^2\phi/\partial z^2)$ for $z = z_1$.

Then the integration of $V_A$ is carried out (12) as for the A model (Table II). The physical significances of both the A and B models are very similar since in both models the rotation of the molecule around its axis is only perturbed by the presence of the adsorption field according to the Boltzmann law and the results are numerically very close. These two models describe well the behavior of spherical molecules whose rotational degrees-of-freedom are not affected by the strongly anisotropic electrical field near the adsorbent surface.

2°) *Planar or quasiplanar molecules.* The adsorption potential decreases very rapidly with increasing distance from the adsorbent surface, so these molecules have a preferential orientation. When they are near the surface, their plane is roughly parallel to the adsorbent surface and they oscillate around this equilibrium position.

Two models have been derived to account for the behavior of planar or quasiplanar molecules. In both models the mass-center of the molecule is moving with a harmonic vibration perpendicular to the adsorbent surface and the average position of the molecular plane is parallel to the adsorbent surface.

The two models only differ by the limits of the freedom of rotation around the third axis.

*Model* C

In this model rotation around the third axis, which is perpendicular to the molecular plane and corresponds to the largest moment of intertia, is free. The reference system of the molecule, OXYZ, is chosen here so that OX and OY are the two main axes of inertia in the molecular plane. $\theta$ is the angle of the molecular plane with the adsorbent surface. $\psi$ defines the orientation of the molecule within that plane (Fig. 1).

The interaction potential can be expanded into powers of $z$ and $\theta$ near the equilibrium position ($z = z_o$, $\theta = 0$):

$$\phi(z, \theta, \psi) = \phi_o + \tfrac{1}{2}\phi_{z^2}{}''^{o}(z - z_o)^2 + \tfrac{1}{2}\phi_{\theta^2}''(\psi) \sin^2\theta \quad [15]$$

where $\phi_{z^2}{}''^{o}$ is the value of $\phi_{z^2}''$ for $z = z_o$, the equilibrium distance for $\theta = 0$. The derivatives, $\phi_{z^2}''$ and $\phi_{\theta^2}''$, were calculated for the whole molecule (12).

The equation of $V_A$ derived from Eq. [15] of model C is given in Table II (12).

*Model* D

In this model the rotation around the axis perpendicular to the surface is hindered. The value of the potential barrier $V_o$ is taken as the difference between the potential energies of the molecule at equilibrium distance when either one of the main axes of inertia located in the molecular plane is perpendicular to the adsorbent surface. This model has been introduced previously (23) to explain the large ratio of the adsorption coefficients of phenanthrene and anthracene on graphitized thermal carbon black.

The adsorption potential is given by the following expansion near the equilibrium position ($z = z_o$, $\theta = 0$, $\psi = 0$):

$$\phi(z, \theta, \psi) = \phi_o + \tfrac{1}{2}\phi_{z^2}{}''^{o}(z - z_o)^2 + \tfrac{1}{2}\phi_{\theta^2}{}''^{o} \sin^2\theta + V_o \sin^2\psi \quad [16]$$

$\phi_{\theta^2}{}''^{o}$ being the value of the force constant when the molecule rotates around its axis of lower inertia moment ($\psi = 0$).

The specific retention volume is given in Table II.

*3°) Linear and quasilinear molecules.* In the strong anisotropic field of adsorption these molecules have a preferential orientation with their axis of lowest moment of inertia roughly parallel to the surface. Let $\theta$ be the angle between OZ and the perpendicular to the adsorbent surface Oz. As in the B, C, and D models, we shall assume a harmonic oscillation of the mass-center of the molecule perpendicularly to the adsorbent surface.

The movements of the whole molecule in the mass-center system can be described by the sum of the independent movements of rotation around each of the three main axes of inertia of the molecule. These movements can remain free rotation as in the gas phase, or can become either hindered rotation or harmonic oscillation. Many combinations (12) can be imagined but a large number are impossible or improbable: If OZ is the axis of inertia of lowest moment and OY the one of largest moment (*cf.* Fig. 2), the equilibrium position of the molecule will be with the axes OX and OZ approximately parallel to the adsorbent surface; the rotation around OX will be more hindered than the rotation around OZ, which itself will be more hindered than that around OY. Finally, only four models remain for consideration (12).

### *Models* E

*Free rotation around* OZ *and* OY. There are two models, depending whether the movement around OX is a hindered rotation or an oscillation. The corresponding adsorption potentials of the molecule are the following near the equilibrium position ($z = z_o$, $\theta = \pi/2$):

$$\phi_{E_a} = \phi_o + \tfrac{1}{2}\phi_{z^2}^{\prime\prime o}(z - z_o)^2 + V_\theta \cos^2\theta \quad [17]$$

$$\phi_{E_b} = \phi_o + \tfrac{1}{2}\phi_{z^2}^{\prime\prime 0}(z - z_o)^2 + \tfrac{1}{2}\phi_{\theta^2}^{\prime\prime\, \pi/2} \cos^2\theta. \quad [18]$$

In the $E_a$ and $E_b$ models, the main axis of inertia of largest moment (OY) is about perpendicular to the adsorbent surface and the molecule is supposed to move around its main axis of inertia of intermediate moment (OX), either with a hindered rotation ($E_a$) or a harmonic oscillation ($E_b$) (force constants $\phi_{z^2}^{\prime\prime o}$, $2V_\theta$, and $\phi_{\theta^2}^{\prime\prime\, \pi/2}$, respectively). $V_\theta$ is calculated as the difference between the adsorption potentials when the molecule has its axis OY parallel to the adsorbent surface or perpendicular to it. These two models assume a free rotation of the molecule around its main axis of lower moment of inertia (OZ). This can be a good approximation for almost linear molecules.

These two models have been used by Kiselev and his coworkers (24, 25) who noted a large difference between their results and selected the first one for linear molecules such as hydrogen, deuterium, and nitrogen.

### *Models* F

*Free rotation around* OY*-oscillation around* OZ. For other quasilinear molecules, we assume in models F a harmonic oscillation of the molecule around its axis of quasilinearity (OZ). The movement around OX can become either a hindered rotation ($F_a$ model, force constants $\phi_{z^2}^{\prime\prime o}$, $2V_\theta$, $\phi_{\psi^2}^{\prime\prime o}$) or an oscillation ($F_b$ model, force constants $\phi_{z^2}^{\prime\prime o}$, $\phi_{\theta^2}^{\prime\prime\, \pi/2}$, $\phi_{\psi^2}^{\prime\prime o}$).

The potential is given by:

$$\phi_{F_a} = \phi_o + \tfrac{1}{2}\phi_{z^2}^{\prime\prime o}(z - z_o)^2 + V_\theta \cos^2\theta + \tfrac{1}{2}\phi_{\psi^2}^{\prime\prime o} \sin^2\psi \quad [19]$$

or

$$\phi_{F_b} = \phi_o + \tfrac{1}{2}\phi_{z^2}^{\prime\prime o}(z - z_o)^2 + \tfrac{1}{2}\phi_{\theta^2}^{\prime\prime\, \pi/2} \cos^2\theta + \tfrac{1}{2}\phi_{\psi^2}^{\prime\prime o} \sin^2\psi \quad [20]$$

depending whether the movement around OX is an oscillation or a hindered rotation as in model E.

The difference between the $E_a$ and $F_a$ models lies in the term $\phi_{\psi^2}^{\prime\prime o}$ which indicates that the molecule is not rigorously linear but has become quasilinear, like a very narrow rectangle, and that the assumption of a free rotation around the vertical axis is not exactly convenient.

TABLE III

SCHEMATIC REPRESENTATION OF THE DEGREES OF FREEDOM OF A MOLECULE IN THE ADSORBED STATE ACCORDING TO THE MODELS CONSIDERED IN THE PRESENT WORK

| | A | B | C | D | $E_a$ | $E_b$ | $F_a$ | $F_b$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Translation into $x$ | Unchanged | Unchanged | Unchanged | Unchanged | Unchanged | Unchanged | Unchanged | Unchanged |
| Translation into $y$ | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Translation into $z$ | Perturbed[a] | Harmonic vibration | Harmonic vibration | Harmonic vibration | Harmonic vibration | Harmonic vibration | Harmonic vibration | Harmonic vibration |
| Rotation around OX | — | Perturbed[a] | Harmonic oscillation | Harmonic oscillation | Hindered | Harmonic oscillation | Hindered | Harmonic oscillation |
| Rotation around OY | — | — | Harmonic oscillation | Harmonic oscillation | Free | Free | Free | Free |
| Rotation around OZ | — | — | Free | Hindered | — | — | Harmonic oscillation | Harmonic oscillation |

[a] Movements perturbed by the presence of the adsorption field.

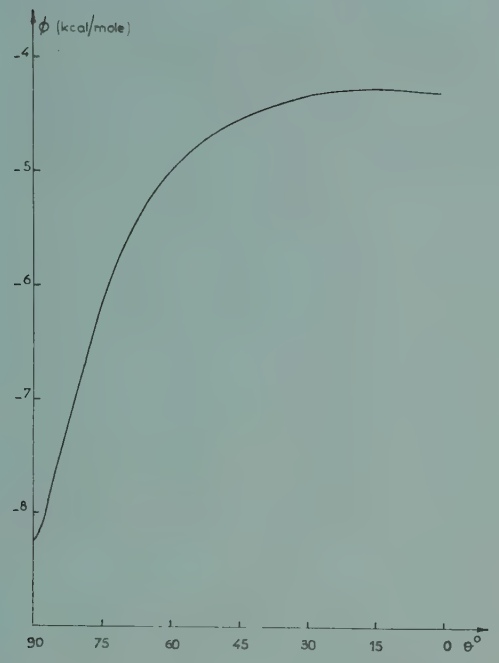



FIG. 3. Variation of the adsorption potential of trans-2-butene versus the angle $\theta$ of the axis of smallest moment of inertia of the molecule with the perpendicular to the plane of the adsorbent lattice.

## III. CHOICE OF THE MODEL

The characteristics of the different models are summarized in Table III. It should be easy to determine whether a model should assume an oscillation or a hindered rotation for a given molecule but this is often not so. Because of the strong anharmonicity of the curve $\phi = f(\theta)$, as exemplified in Fig. 3, the force constant for the oscillation can be extremely large whereas the potential barrier is relatively low. The absolute value of the potential decreases sharply at first when the atoms that are near the surface recede from it; when they are more than 1 Å away the potential does not vary much with the distance.

Choice of the best model is thus a specific matter and for a given molecule may also depend on temperature; under certain conditions the progressive transformation of an oscillation into a hindered rotation could result in an abnormal variation of the thermodynamic functions of adsorption.

The equations of the retention volume for each model considered are given in Table II. The thermodynamical functions of adsorption at zero surface coverage can be derived easily from these equations as indicated before (Eqs. [7] and [8]).

Whenever there is free rotation of the hydrogens of the $CH_3$ group, $V_A$ has been calculated as the average value for all positions in all the equations of the adsorption potentials.

## EXPERIMENTAL

The gas chromatographic measurements were made using equpiment built in this laboratory. It incorporates a flame ionization detector and a splitting system necessary to inject samples smaller than 0.1 $\mu$g, which corresponds to a surface coverage of less than $10^{-3}$ under the particular operating conditions (12).

The columns are stainless steel tubes, 2 m long, 2.0 mm i.d., packed with graphitized thermal carbon black Sterling MTG kindly supplied by Dr. W. R. Smith (Cabot Co., Boston, Mass.). The specific surface area, measured by the B.E.T. method, is 8.7 $m^2/g$. The sieve fraction used was 160–200 $\mu$. The amount of adsorbent packed in a column is about 2.4 g. Helium is used as carrier gas because the behavior of this gas phase is ideal (21).

To eliminate traces of oxygen in the carrier gas, which oxidize the carbon black at high temperature and alter its adsorption characteristics, the helium stream flows through a bed of zirconium heated at 200°C followed by a carbon black precolumn placed in the same oven as the column, upstream the injection port.

The measurements have been made using different columns. The reproducibility of retention volumes from column to column is about $\pm 10\%$, the error of measurements on a given column about 1%. The results reported below are averages of measurements made on different columns. The error made in the measurement of the adsorption energy is $\pm 0.2$ kcal/mole.

## RESULTS AND DISCUSSION

The adsorption potential $\Phi_o$ of the whole molecule was calculated for an equilibrium distance of 3.70 Å for the alkanes, methyl-substituted benzenes and methyl-substituted naphthalenes, and an equilibrium distance of 3.55 Å for benzene and naphthalene.

The calculation of the second derivative $\phi_{z^2}''^{o}$ for a molecule at the equilibrium distance was made from the exact values of $\phi_{z^2}''^{o}$ for C and H atoms, which are 2.3 and 1.3 kcal/mole A$^2$, respectively. The second derivative $\phi_{\theta^2}''$ takes into account the free rotation of the hydrogens of the methyl groups as shown previously (12). The bond lengths and angles of the molecules studied have been taken from Ref. 26.

### I. Adsorption of the Aromatic Hydrocarbons

In this case the calculations have been made with only four models among those suggested above. The first two models (A and B) describe the behavior of spherical or quasi-spherical molecules and were included for the sake of comparison. The C and D models are specific for planar molecules.

Table IV lists the calculated adsorption coefficients, differential energies, and entropies of adsorption of benzene and methyl-substituted benzene according to the A, B, and C models together with the GC experimental data. The calculated results are not given for model D; the potential barrier hindering the rotation around the main axis of inertia perpendicular to the molecular plane is small and the assumption of a free rotation around this axis is valid.

As indicated in the theoretical section, it is seen that the A and B models give very similar results. This shows that assumptions regarding the transformation of the rotational degrees-of-freedom are critical.

Table IV shows that model C is the only one that predicts the relative retention order of benzene, methyl and polymethylbenzenes adsorbed on GTCB. The predicted order of retention of para and ortho-xylenes, which could not be resolved on the conventional packed column used in this work, is the same as the one observed by Goretti, *et al.* (27) using a capillary column with the inner wall coated by GTCB.

The calculated thermodynamical functions of adsorption are in excellent agreement with the measured values for all functions, the relative difference being no more than a few percent for $\overline{\Delta U}$ and $\overline{\Delta S}$. The difference is 24% on the average for the adsorption coefficient, which is an exponential function of $\overline{\Delta U}$ and $\overline{\Delta S}$. Fig. 4 shows plots of log $V_A$ versus $1/T$ for these molecules. In all cases the solid lines are derived from data calculated using model C and the dotted lines from experimental results. Model C describes correctly the retention order of this series of compounds, which differ largely in molecular weight, size, shape, and aromaticity. The figure also shows that the calculated values of the entropy and adsorption coefficient are too large for toluene and the xylenes and too small for the tetramethylbenzenes.

With naphthalene and methylnaphthalenes, the experimental data are predicted well using model D instead of C, as shown from the results of Table V. In this case the potential barrier hindering the rotation around the main axis of inertia perpendicular to the molecular plane is relatively large; it is 2.0 kcal/mole for naphthalene and 1-methylnaphthalene and 3.0 kcal/mole for 2-methylnaphthalene.

The ratio of the adsorption equilibrium constants of 2-methylnaphthalene and 1-methylnaphthalene predicted with D model (1.18) is in fair agreement with the value measured directly by GC (1.11). The ratios calculated with models A and C are 1.04 and 1.01, respectively, and in contradiction with the easy separation of these two isomers, which is typical of the easy analysis of geometrical isomers on GTCB (28). Using model D it is also possible to predict correctly the thermodynamical functions of adsorption and the relative retention order of many dimethyl- and trimethylnaphthalenes (28). The easy separa-

TABLE IV

COMPARISON BETWEEN EXPERIMENTAL AND THEORETICAL RESULTS (A, B, C MODELS) FOR BENZENE AND METHYLBENZENES ADSORPTION ON GTCB (TMB: TRIMETHYLBENZENES, TeMB: TETRAMETHYLBENZENES)

| Compound | Temperature, $T$°C | Model | log $V_A$ ($cm^3/m^2$) | $-\Delta\bar{U}$ (kcal/mole) | $-\Delta\bar{S}$ (cal/mole × °K) |
|---|---|---|---|---|---|
| Benzene | 100 | A | 0.522 | 9.73 | 23.70 |
| | | B | 0.509 | 9.78 | 23.90 |
| | | C | 0.301 | 9.63 | 24.44 |
| | | Experiment | 0.304 | 9.1 | 22.94 |
| Toluene | 150 | A | 0.494 | 11.25 | 24.35 |
| | | B | 0.481 | 11.32 | 24.56 |
| | | C | 0.178 | 11.07 | 25.36 |
| | | Experiment | 0.305 | 10.6 | 23.72 |
| m-xylene | 190 | A | 0.464 | 12.66 | 25.21 |
| | | B | 0.451 | 12.72 | 25.42 |
| | | C | 0.253 | 12.60 | 26.06 |
| | | Experiment | 0.384 | 11.5 | 22.99 |
| o-xylene | 190 | A | 0.615 | 13.00 | 25.27 |
| | | B | 0.604 | 13.07 | 25.47 |
| | | C | 0.274 | 12.60 | 25.96 |
| | | Experiment | 0.437 | 11.3 | 23.52 |
| p-xylene | 190 | A | 0.441 | 12.24 | 24.42 |
| | | B | 0.424 | 12.31 | 24.64 |
| | | C | 0.283 | 12.60 | 25.92 |
| | | Experiment | 0.450 | 11.9 | 23.55 |
| 135 TMB | 240 | A | 0.073 | 13.19 | 25.37 |
| | | B | 0.059 | 13.26 | 25.57 |
| | | C | 0.301 | 14.36 | 26.62 |
| | | Experiment | 0.251 | 14.1 | 26.25 |
| 124 TMB | 240 | A | 0.311 | 13.69 | 25.25 |
| | | B | 0.295 | 13.75 | 25.46 |
| | | C | 0.343 | 14.36 | 26.42 |
| | | Experiment | 0.343 | 14.2 | 26.21 |
| 123 TMB | 240 | A | 0.543 | 14.51 | 25.81 |
| | | B | 0.531 | 14.58 | 26.00 |
| | | C | 0.355 | 14.36 | 26.37 |
| | | Experiment | 0.381 | 14.1 | 25.72 |
| 1235 TeMB | 280 | A | 0.277 | 15.19 | 26.20 |
| | | B | 0.265 | 15.26 | 26.38 |
| | | C | 0.497 | 16.12 | 26.88 |
| | | Experiment | 0.335 | 14.9 | 25.49 |
| 1245 TeMB | 280 | A | 0.295 | 15.21 | 26.15 |
| | | B | 0.282 | 15.27 | 26.33 |
| | | C | 0.509 | 16.12 | 26.83 |
| | | Experiment | 0.366 | 15.5 | 26.37 |
| 1234 TeMB | 280 | A | 0.488 | 15.61 | 26.00 |
| | | B | 0.475 | 15.68 | 26.19 |
| | | C | 0.523 | 16.12 | 26.76 |
| | | Experiment | 0.410 | 15.6 | 26.42 |

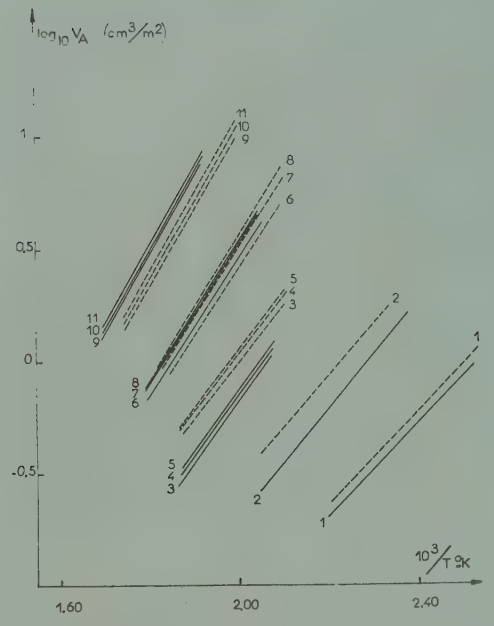



FIG. 4. Variation of the retention volume as a function of temperature. Comparison between values calculated using the C model (solid lines) and experimental results (dotted lines) for the adsorption of benzene (1), toluene (2), m (3), o (4), p (5) xylenes, 1, 3, 5 (6), 1, 2, 4 (7), 1, 2, 3 (8) trimethylbenzenes and 1, 2, 3, 5 (9), 1, 2, 4, 5 (10), 1, 2, 3, 4 (11) tetramethylbenzenes on graphitized carbon black.

tion of phenanthrene and anthracene on GTCB has been explained previously with the same model (23).

Table VI lists the values of the adsorption potential at the equilibrium distance and of the frequencies of the vibrations that are described in model C for benzene and methyl-substituted benzenes and in model D for naphthalene and methyl-substituted naphthalenes. One can note that the characteristic temperatures of these vibrations are much below the temperature range at which it is possible to carry out measurements. It is apparent in this table that for positional isomers, the adsorption potentials at the equilibrium distance are the same and thus that the separation depends only on the geometric structures that determine the values of the three main moments of inertia. So it is the "vibration effect" that completely explains the differences in adsorption entropies of each positional isomer.

Figure 5 shows a chromatogram that illustrates the separation of the studied compounds on GTCB. 1 and 2-methylnaphthalenes are not shown. Their retention times would be between 16 and 17 min.

## II. Adsorption of Lower Alkanes and Butenes

We first present the results obtained with the different models for ethane, propane, cis, and trans-2 butenes. Whenever there is free rotation of the methyl groups, this has been considered according to the method described previously (12). *n*-butane and 1-butene molecules exhibiting rotational isomerism, the corresponding results will be discussed separately.

The movements of these molecules adsorbed on the homogeneous surface of GTCB can be described according to the seven models schematically summarized in Table III.

TABLE V

Comparison between Experimental and Theoretical Results (A, C, and D Models) for Naphthalene and Methylnaphthalenes Adsorption on GTCB at 280°C

| Compound | Model | $\log V_A$ ($cm^3/m^2$) | $-\overline{\Delta U}$ (kcal/mole) | $-\overline{\Delta S}$ (cal/mole × °K) |
|---|---|---|---|---|
| Naphthalene | A | 0.539 | 15.22 | 25.07 |
| | C | 0.324 | 15.03 | 25.70 |
| | D | 0.254 | 14.48 | 25.02 |
| | Experiment | 0.296 | 14.8 | 25.46 |
| 1-Methyl-naphthalene | A | 1.011 | 17.12 | 26.33 |
| | C | 0.821 | 16.70 | 26.45 |
| | D | 0.667 | 16.15 | 26.16 |
| | Experiment | 0.735 | 15.8 | 25.29 |
| 2-Methyl-naphthalene | A | 1.027 | 17.11 | 26.25 |
| | C | 0.824 | 16.70 | 26.43 |
| | D | 0.737 | 16.15 | 25.83 |
| | Experiment | 0.781 | 16.0 | 25.29 |

TABLE VI

MINIMUM ADSORPTION POTENTIAL, VIBRATION FREQUENCIES AND CHARACTERISTIC TEMPERATURES FOR BENZENE, METHYLBENZENES, NAPHTHALENE, AND METHYLNAPHTHALENES ON GTCB

| | Model | $-\phi_a$ (kcal/mole) | $\nu_z$ ($10^{12}$ sec$^{-1}$) | $\nu_{\theta 1}$ ($10^{12}$ sec$^{-1}$) | $\nu_{\theta 2}$ ($10^{12}$ sec$^{-1}$) | $\nu_\psi$ ($10^{12}$ sec$^{-1}$) | $T_z{}^c$ (°K) | $T_{\theta 1}{}^c$ (°K) | $T_{\theta 2}{}^c$ (°K) | $T_\psi{}^c$ (°K) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Benzene | C | 10.74 | 1.71 | 2.02 | 2.02 | — | 81.84 | 96.68 | 96.68 | — |
| Toluene | C | 12.33 | 1.75 | 2.61 | 1.77 | — | 83.75 | 124.91 | 84.71 | — |
| m-xylene | C | 13.98 | 1.77 | 2.57 | 1.81 | — | 84.71 | 123.00 | 86.63 | — |
| o-xylene | C | 13.98 | 1.77 | 2.37 | 1.95 | — | 84.71 | 113.43 | 93.33 | — |
| p-xylene | C | 13.98 | 1.77 | 3.03 | 1.59 | — | 84.71 | 145.01 | 76.10 | — |
| 135 TMB | C | 15.89 | 1.79 | 2.16 | 2.16 | — | 85.67 | 103.38 | 103.38 | — |
| 124 TMB | C | 15.89 | 1.79 | 2.21 | 2.14 | — | 85.67 | 127.78 | 84.71 | — |
| 123 TMB | C | 15.89 | 1.79 | 2.28 | 2.03 | — | 85.67 | 109.12 | 97.15 | — |
| 1235 TeMB | C | 17.77 | 1.80 | 2.35 | 2.00 | — | 86.15 | 112.47 | 95.72 | — |
| 1245 TeMB | C | 17.77 | 1.80 | 2.63 | 1.81 | — | 86.15 | 125.87 | 86.63 | — |
| 1234 TeMB | C | 17.77 | 1.80 | 2.46 | 1.91 | — | 86.15 | 117.73 | 91.41 | — |
| Naphthalene | C | 16.68 | 1.66 | 1.56 | 2.48 | — | 79.45 | 74.66 | 118.69 | — |
| | D | 16.68 | 1.66 | 1.30 | 2.07 | 0.19 | 79.45 | 62.22 | 99.07 | 9.29 |
| 1 MeNaphthalene | C | 18.35 | 1.69 | 1.75 | 2.26 | — | 81.09 | 84.16 | 108.43 | — |
| | D | 18.35 | 1.69 | 1.61 | 2.08 | 0.18 | 81.09 | 77.29 | 99.58 | 8.40 |
| 2 MeNaphthalene | C | 18.35 | 1.69 | 1.49 | 2.73 | — | 81.09 | 71.44 | 131.19 | — |
| | D | 18.35 | 1.69 | 1.14 | 2.10 | 0.20 | 81.09 | 54.89 | 100.80 | 9.75 |

The values calculated with these models for the differential energy and the entropy of adsorption and for the retention volume, are listed in Table VII, together with the experimental results. Model B is not reported in this table because the results are very similar to those of model A. We note that our experimental data are in good agreement with the GC results published by Kiselev and his coworkers (29) except for the differential energy of adsorption of the butene isomers. These last data were obtained using argon as carrier gas (29), which explains the lower value obtained. In the range of temperature and pressure investigated the adsorption of argon cannot be neglected (5). Our experimental results obtained for all compounds with helium as carrier gas are more correct; they describe the behavior of the system solute graphitized carbon black as helium adsorption is negligible at the temperature of experiments. This explanation is in agreement with the fact that Kiselev *et al.* used helium as carrier gas (29) for the measurement regarding ethane and propane and then their results are in good agreement with ours.

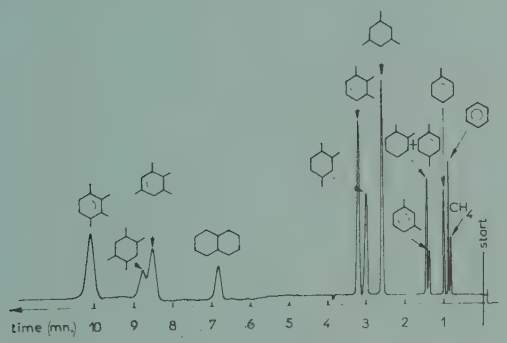



FIG. 5. Chromatogram showing the analysis of benzene, toluene, xylenes, tri and tetramethylbenzenes and naphthalene on a capillary column coated with graphitized carbon black (column length: 10 m; carrier gas: helium; pressure drop: 0.5 atm; temperature 208°C).

The comparison of the results given in Table VII shows that in all cases the predictions of the $F_a$ model are in good agreement with experimental results. The other models predict values that are in poor agreement with the experimental data.

Model A, which is the classical way to proceed for calculating the thermodynamic functions of adsorption, by integration of the partition function using the value of the

TABLE VII

COMPARISON BETWEEN EXPERIMENTAL AND THEORETICAL RESULTS ACCORDING TO THE DIFFERENT MODELS CONSIDERED FOR RETENTION VOLUME $V_A$ ($cm^3/m^2$), DIFFERENTIAL ENERGY ($\overline{\Delta U}$ kcal/mole) AND DIFFERENTIAL ENTROPY $\overline{\Delta S}$ (cal/mole × °K) ON GTCB AT 20°C

| Compound | | Model A | Model $E_a$ | Model $E_b$ | Model $F_a$ | Model $F_b$ | Model D | Experiment (this work) | Experiment (29) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ethane | $\log V_A$ | −0.997 | −0.720 | −1.184 | −1.396 | −1.860 | — | −1.272 | −1.265 |
| | $-\overline{\Delta U}$ | 4.21 | 4.40 | 4.40 | 4.11 | 4.11 | — | 4.3 | 4.0 |
| | $-\overline{\Delta S}$ | 18.92 | 18.31 | 20.43 | 20.40 | 22.53 | — | 20.37 | — |
| Propane | $\log V_A$ | −0.206 | 0.451 | 0.090 | −0.365 | −0.725 | −1.143 | −0.479 | −0.534 |
| | $-\overline{\Delta U}$ | 5.59 | 6.41 | 6.41 | 6.12 | 6.12 | 5.83 | 5.3 | 5.4 |
| | $-\overline{\Delta S}$ | 20.03 | 19.81 | 21.46 | 22.54 | 24.20 | 25.11 | 20.01 | — |
| Cis-2-butene | $\log V_A$ | 0.740 | 1.278 | 0.870 | 0.381 | −0.027 | −0.311 | 0.414 | 0.382 |
| | $-\overline{\Delta U}$ | 7.94 | 7.65 | 7.65 | 7.36 | 7.36 | 7.07 | 7.2 | 6.4 |
| | $-\overline{\Delta S}$ | 23.70 | 20.26 | 22.12 | 23.37 | 25.23 | 25.54 | 22.69 | — |
| Trans-2-butene | $\log V_A$ | 0.650 | 1.278 | 0.820 | 0.475 | 0.017 | −0.12 | 0.511 | 0.493 |
| | $-\overline{\Delta U}$ | 7.67 | 7.65 | 7.65 | 7.36 | 7.36 | 7.07 | 7.4 | 6.7 |
| | $-\overline{\Delta S}$ | 23.19 | 20.26 | 22.35 | 22.94 | 25.03 | 24.68 | 22.99 | — |

Lennard–Jones potential for all positions and orientations of the molecule, even predicts that cis-2 butene is 1.75 times more adsorbed than trans-2 butene. This is just the reverse of the experimental results.

On the other hand the $F_a$ model accounts very well for the relative retention of cis and trans-2-butenes (calculated: 1.24; measured: 1.25, with trans-2-butene more adsorbed than the cis isomer (see chromatogram Fig. 6).

The minimum of the adsorption potential, $\Phi_o$ is equal to 8.23 kcal/mole for these two isomers. As for the geometrical isomers of aromatic hydrocarbons previously studied, it is the "vibration effect" that accounts entirely for the difference in the adsorption coefficients and not the adsorption potential.

Figure 7 shows the variation of the logarithm of the retention volume with temperature for ethane, propane, and the cis and trans 2-butene. The solid lines are the experimental data, the dotted lines are the predictions by models A and $F_a$. Model A does not represent correctly the adsorption of ethane, cis 2-butene, and trans 2-butene on graphite; for these last two compounds it even predicts the wrong order of elution. As shown in Fig. 7 and Table VII, good agreement with experimental result is obtained with the $F_a$ model except for propane, for which the calculated differential energy (6.12 kcal/mole) is much higher than

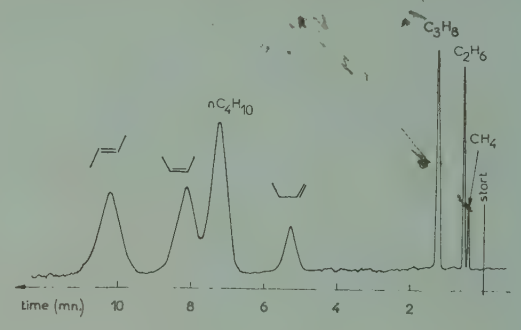



FIG. 6. Chromatogram showing the separation of methane, ethane, propane, 1-butene, *n*-butane, cis-2-butene and trans-2-butene on a column packed with graphitized carbon black, Sterling MTG (8.7 $m^2/g$). Column length: 2 m; internal diameter: 2 mm; carrier gas: helium; pressure drop: 2 atm; adsorbent weight: 3.26 g; temperature: 9.5°C.

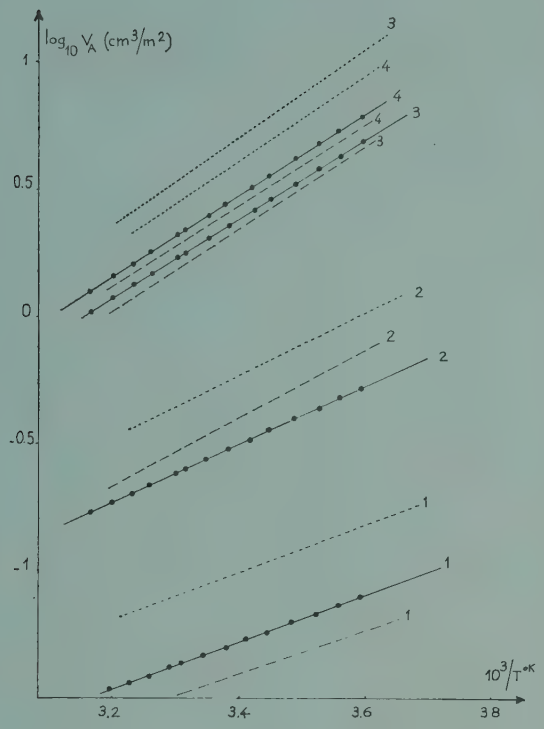



FIG. 7. Change of the adsorption coefficient [log $V_A$ (cm³/m²)] as a function of temperature (°K). Comparison between values calculated using model $A$ (short dotted lines), model $F_a$ (long dotted lines) and experimental data (solid lines). (1) ethane; (2) propane; (3) *cis*-2-butene; (4) *trans*-2-butene.

the one measured by GC, in both Ref. 29 and this work (5.3 kcal/mole). For propane model A predicts values of $\overline{\Delta U}$ and $\overline{\Delta S}$ very close to the experimental ones. However, the retention volume calculated with model A is very far from the experimental value. This can be explained by the shape of the propane molecule which cannot be considered either as a quasilinear (model $F_a$) or as a quasispherical (model A); an intermediate model would probably fit better. However, it is interesting to note that the value of the isosteric heat of adsorption measured from the adsorption isotherm is 6.5 kcal/mole (14, 30).

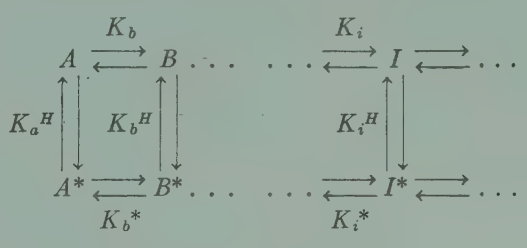
In summary, we can consider that when these molecules are adsorbed on a homogeneous surface the movement of their mass-center perpendicularly to the adsorbent surface is a harmonic vibration while the molecule oscillates harmonically around its axis of quasilinearity and rotates around an axis parallel to the surface, this rotation being hindered.

Since the previous results show that model $F_a$ accounts well for the behavior of quasi-rigid quasilinear molecules in the adsorbed state, we use only this model in the following study of the adsorption of *n*-butane and 1-butene, although the calculations have been carried out for the seven models. Once again model $F_a$ gives the best results.

These two molecules exhibit rotational isomerism. It is usually assumed that the gas phase is a mixture of the different rotamers in equilibrium. Three stable conformers have been described for gaseous *n*-butane (31): one quasiplanar trans form and two energetically identical gauche forms. The free energy difference between the trans and gauche forms of *n*-butane has been calculated to be $650 \pm 350$ cal/mole (11, 31).

Similarly, gaseous 1-butene has three stable conformers: one cis-form and two skewed forms that can be derived from the cis form by an azimuthal rotation of $\pm 120°$ (32). However, the free energy difference between these three forms is very small ($150 \pm 150$ cal/mole) and a recent publication has even suggested that it might be negligible (33).

In the following we shall assume that the gas phase is a mixture of the stable rotamers in equilibrium and that for each of the isomers there is an equilibrium between the gas and the adsorbed phase. For several isomers, A, B, . . ., I, . . ., the situation is described by the following scheme:




where $A^*$ denotes the compound $A$ in the adsorbed phase, $A$ in the gas phase.

The various constants are the Henry adsorption constants:

$$K_i^H = \frac{n_i^*}{p_i A} \qquad [21]$$

where $p_i$ is the partial pressure of $I$ in the gas phase, $n_i^*$ is the number of moles in the adsorbed phase, $A$ is the surface area of the sorbent, and the equilibrium constants:

$$K_i = \frac{x_i}{x_a} = \frac{p_i}{p_a}. \qquad [22]$$

To obtain equilibrium between all species in the adsorbed phase it is sufficient to write that the mixture is in equilibrium in the gas phase and that there is an adsorption equilibrium for each species. The mole fraction $x_i$ of one conformer in the gas phase is given by:

$$x_i = \frac{\exp\left(\frac{-\Delta G_i}{RT}\right)}{\sum_{i=1}^{n} \exp\left(\frac{-\Delta G_i}{RT}\right)} = K_i / \sum_{i=1}^{n} K_i \qquad [23]$$

where $n$ is the number of conformers in the mixture (three in both cases) and $\Delta G_i$ the Gibbs free energy difference between the $i$th and the most stable conformer in the gas phase (11).

For each conformer, the free energy of adsorption is calculated using model $F_a$. In the first part of this work it was shown that for similar molecules the adsorption coefficients are predicted with an accuracy of $\pm 10\%$. It is thus possible to calculate the apparent adsorption coefficient:

$$K_{\text{meas}}^H = \frac{\sum n_i^*}{A \sum p_i}. \qquad [24]$$

Combination of Eqs. [21], [22], and [24] gives:

$$K_{\text{meas}}^H = \sum_{i=1}^{n} K_i K_i^H / \sum_{i=1}^{n} K_i. \qquad [25]$$

Equation [25] allows the prediction of the adsorption coefficient if data regarding the equilibrium in the gas phase are known. It is also possible to derive the composition of the mixture in the adsorbed phase, which might be very different from the one in the gas phase, because planar conformers are more strongly adsorbed than skewed ones.

Table VIII lists the values of the Henry adsorption coefficient ($K_i^H$), the retention volume (*cf.* Eq. [5]), the differential energy and the entropy calculated for each of the stable conformers of *n*-butane and 1-butene, according to model $F_a$. In the same table the experimental values are also reported.

If our model is valid, the Gibbs energy difference $\Delta G^*$ between the conformers in the adsorbed phase is $1.7 \pm 0.5$ kcal/mole for *n*-butane and $1.8 \pm 0.5$ kcal/mole for 1-butene. The equilibrium is displaced in favor of the planar conformer because the interaction potential of planar molecules with the surface is much larger.

Figure 8 shows the variation of the predicted value of the adsorption coefficient of *n*-butane and 1-butene with the free energy difference between the stable conformers (Eq. [25]). The confidence intervals for $\Delta G$ resulting from their determination (31–33) are shown as well as the confidence interval on the value of $V_A$. The error which has been estimated to be about 40%, results from two contributions. The first one is the error made in the prediction of the adsorption coefficients of each isomer using model $F_a$. From results obtained with the other $C_4$ hydrocarbons, it can be estimated to be about 10%. The other contribution results from the error in the determination of the energy difference between the conformers, i.e., in the composition of the conformers mixtures in the gas phase. This contribution is much larger than the first one.

The dotted horizontal line in Fig. 8 represents the experimental value of the adsorption coefficient. One can see that there is some degree of agreement in both cases between the values measured and predicted. One possible source of disagreement is that this model

TABLE VIII

EXPERIMENTAL VALUES OF THE ADSORPTION COEFFICIENT, RETENTION VOLUME, ENERGY AND ENTROPY OF ADSORPTION FOR *n*-BUTANE AND 1-BUTENE ON GTCB AT 20°C. COMPARISON WITH THE VALUES CALCULATED FROM $F_a$ MODEL FOR EACH CONFORMER

| | | $K_H$ (μmole/ $m^2$ × mm Hg) | log $V_A$ ($cm^3/m^2$) | $-\overline{\Delta U}$ (kcal/ mole) | $-\overline{\Delta S}$ (cal/ mole × °K) |
|---|---|---|---|---|---|
| *n*-butane | Trans butane | 0.446 | 0.911 | 8.08 | 23.40 |
| $F_a$ model | Gauche butane | 0.016 | −0.533 | 6.06 | 23.11 |
| *n*-butane | This work | 0.127 | 0.367 | 6.8 | 21.55 |
| Experiment | Ref. (29) | 0.132 | 0.382 | 6.6 | — |
| 1-butene | Cis-1-butene | 0.156 | 0.454 | 7.45 | 23.34 |
| $F_a$ model | Skew-1-butene | 0.018 | −0.477 | 6.24 | 23.47 |
| 1-butene | This work | 0.093 | 0.230 | 6.7 | 21.64 |
| Experiment | Ref. (29) | 0.094 | 0.233 | 6.4 | — |

neglects the contribution of the conformers that are not considered as stable in the gas phase.

For example, Pitzer (34) has shown that the 1-butene molecule is probably rotating freely in the gas phase. In this case all possible conformations have the same probability. The results obtained from such an assumption are: log $V_A$=0.132, $-\overline{\Delta U}$=7.20 kcal/mole $-\overline{\Delta S}$ =23.96 cal/mole/°. Comparison with experimental data shows that the difference is about 20%, i.e., much smaller than the one observed

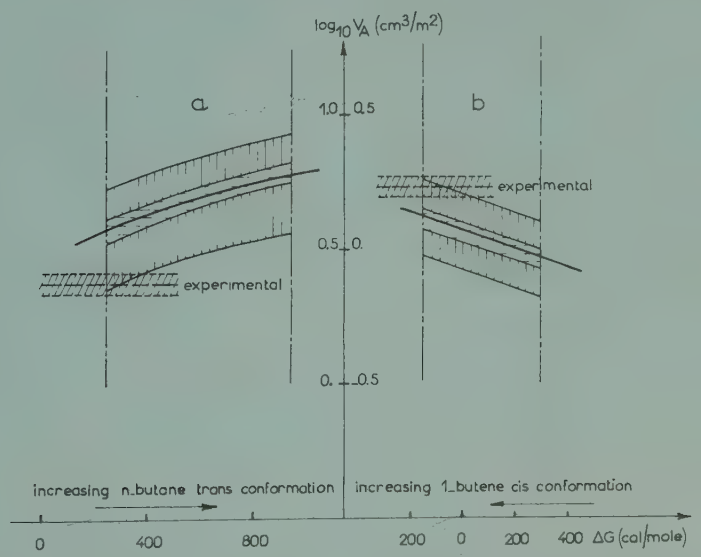



FIG. 8. Variation of the calculated adsorption coefficient as a function of the composition of the rotational isomers in the gas phase for *n*-butane (a) and 1-butene (b). Hatched horizontal lines interval: Error due to the determination of the equilibrium constant of each conformational species. Hatched vertical line interval: Contribution to the error due to the inaccuracy of the determination of $\Delta G$(11, 31–34). Dotted horizontal lines: Limits of accuracy on the adsorption coefficient.

on Fig. 8b, so that our results would support Pitzer's conclusion.

## CONCLUSION

These results demonstrate that it is possible to predict accurately the adsorption coefficients of lower alkanes and alkenes, taking into account only the geometrical structure of the adsorbed molecule and of the adsorbent and their general physical properties (polarizability, diamagnetic susceptibility, . . .). Our results also definitively establish the importance of the three main axes of inertia in the relative adsorption of geometrical isomers and show that the rigorous application of the classical rules of the molecular statistical theory, i.e., the direct integration of the partition function (model A) cannot predict the relative order of adsorption coefficient for geometrical isomers and is unable, of course, to predict adsorption entropies.

The results are still preliminary with regard to the study of internal rotation. The main roadblock however, is the lack of accuracy of the difference in free energy between the various conformers. Perhaps the study of adsorption coefficients and their variation with temperature is an interesting new approach to the study of rotational isomerism in the gas phase.

## REFERENCES


1. Katorski, A., and White, D., *J. Chem. Phys.* **40**, 3183 (1964).
2. Gant, P. L., Yang, K., Goldstein, M. S., Freeman, M. P., and Weiss, A. I., *J. Phys. Chem.* **74**, 1985 (1970).
3. Hill, T. L. *J. Chem. Phys.* **16**, 181 (1948).
4. Drenan, J. W., and Hill, T. L., *J. Chem. Phys.* **17**, 775 (1949).
5. Steele, W. A., "The Solid-Gas Interface" (E. A. Flood, Ed.), Vol. I, Chap. 10. Dekker, New York, 1967.
6. Steele, W. A., and Halsey, G. D., *J. Chem. Phys.* **22**, 979 (1954); **59**, 57 (1955).
7. Sams, J. R., Constabaris, G., and Halsey, G. D., *J. Phys. Chem.* **64**, 1689 (1960); **66**, 2154 (1962).
8. Avgul, N. N., Isirikyan, A. A., Kiselev, A. V., Lygina, I. A., and Poshkus, D. P., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim Nauk*, 1314 (1957).
9. Avgul, N. N., Kiselev, A. V., Lygina, I. A. and Poshkus, D. P., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim Nauk*, 1196 (1959).
10. Kiselev, A. V., and Poshkus, D. P., *Trans. Farad. Soc.*, **59**, 176, 428, 1438 (1963).
11. Kiselev, A. V., Poshkus, D. P., and Afreimovich, A. Y., *Russ. J. Phys. Chem.*, **42**, 1345, 1348 (1968); **44**, 545 (1970).
12. Vidal-Madjar, C., Gonnord, M. F., and Guiochon, G., *in* "Advances in Chromatography" (J. C. Giddings and E. Grushka, Eds.), Vol. 11. Dekker, New York, 1975.
13. Smith W. R., "Encyclopedia of Chemical Technology," 2nd ed. Vol. 4, p. 243. Interscience, New York, 1964.
14. Ross, S., Saelens, J. K., and Olivier, J. P., *J. Phys. Chem.* **66**, 696 (1962).
15. Kirkwood, J. G. *Phys. Z.* **33**, 57 (1932); Muller, A., *Proc. Roy. Soc. Ser. A.* **154**, 624 (1936).
16. Heller, R., *J. Chem. Phys.* **9**, 154 (1941).
17. Barrer, R. M., *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **161**, 476 (1937).
18. Vidal-Madjar, C., Jacob, L., and Guiochon, G., *Bull. Soc. Chim. France* 3105 (1971).
19. Bennett, A. J., McCarroll, B., and Messmer, R. P., *Phys. Review B* **3**, 1397 (1971).
20. Avgul, N. N., and Kiselev, A. V., *in* "Chemistry and Physics of Carbon" (P. L. Walker, Ed.), Vol. 6, p. 1. Dekker, New York, 1970.
21. Locke, D. C., *J. Phys. Chem.* **69**, 3768 (1965).
22. Barrer, R. M., and Rees, L. V. C., *Trans. Faraday Soc.* **57**, 999 (1961).
23. Vidal-Madjar, C., and Guiochon, G., *Bull. Soc. Chim. France* 3110 (1971).
24. Kiselev, A. V., Poshkus, D. P., and Afreimovich, A. Y., *Russ. J. Phys. Chem.* **39**, 630 (1965).
25. Kiselev, A. V., and Poshkus, D. P., *Russ. J. Phys. Chem.* **39**, 204 (1965).
26. "Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions," The Chemical Society, London, No. 11 (1958); No. 18 (1965).
27. Goretti, G., Liberti, A., and Nota, G., *in* "Gas Chromatography 1968" (C. L. A. Harbourn, Ed.), p. 22. The Institute of Petroleum, London, 1969.
28. Gonnord, M. F., Vidal-Madjar, C., and Guiochon, G., *J. Chromatog. Sci.* **12**, 339 (1974).
29. Kalaschnikova, E. V., Kiselev, A. V., Petrova, R. S., and Shcherbakova, K. D., *Chromatographia* **4**, 495 (1971).
30. Taylor, G. L., and Atkins, J. H., *J. Phys. Chem.* **70**, 1678 (1966).
31. Bonham, R. A., and Bartell, L. S., *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 3491 (1959).
32. Kondo, S., Hirota, E., and Morino, Y., *J. Mol. Spectr.* **28**, 471 (1968).
33. Woller, P. B., and Garbish, E. W., *J. Org. Chem.* **37**, 4281 (1972).
34. Pitzer, K. S., *J. Chem. Phys.*, **5**, 473 (1937).

[Reprinted from the Journal of Physical Chemistry, 79, 732 (1975).]
Copyright 1975 by the American Chemical Society and reprinted by permission of the copyright owner.

Annexe II-3

# Gas Solid Chromatographic Measurements of the Change in the Heat Capacity during Adsorption on Graphitized Thermal Carbon Blacks

**Claire Vidal-Madjar, Marie-France Gonnord, Michel Goedert, and Georges Guiochon***

*Laboratoire de Chimie Analytique Physique, Ecole Polytechnique, 75005 Paris, France* *(Received July 26, 1974)*

*Publication costs assisted by Ecole Polytechnique*

Gas chromatography is widely used to measure the thermodynamic functions of adsorption on the homogeneous surface of graphitized thermal carbon black in the region where Henry's adsorption law is valid. A high-precision instrument with computer data acquisition measures the isosteric heat of adsorption and the change of the heat capacity during adsorption. The method is used to study the adsorption of benzene and *n*-pentane on different graphitized thermal carbon black samples. The data are directly comparable with the values calculated from statistical thermodynamics on graphite since it is shown that adsorbate–adsorbate interactions are negligible and that the behavior of the bulk gas phase is nearly ideal. The results obtained for benzene could be compared with the molar heat capacity of adsorbed benzene measured by calorimetric methods and extrapolated at zero surface coverage. With *n*-pentane, however, the gas solid chromatographic method is unique, as extrapolation of calorimetric measurements is impossible because of strong adsorbate–adsorbate interactions at relatively low surface coverage.

## Introduction

Recent theoretical developments in adsorption studies have focused attention on the importance of the heat capacity of the adsorbed molecules. This paper deals with the determination of this thermodynamic function.

The molecular statistical theory of adsorption allows the derivation of the thermodynamic functions of adsorption from the partition function of the adsorbed molecule.[1-4] The principles of this theory[2-6] have been successfully applied to predict the thermodynamic functions of adsorption of various compounds on graphitized thermal carbon black (GTCB) which is the choice absorbent for this type of study because of its homogeneous surface and because its particles are aggregates of small polyhedral particles each face of which is a 001 plane of the graphite lattice.[7]

The theoretical importance of the determination of the heat capacity change during adsorption at very low surface coverage results mainly from the fact that the adsorbate heat capacity is very sensitive to the model proposed for the adsorbed molecule.

The experimental methods of measurement of the adsorbate heat capacity have been reviewed by Pace[8] who outlined the problems encountered in carrying out significant measurements of the heat capacity of the adsorbed gas, especially for coverage ratios smaller than one monolayer.

Berezin and Kiselev[9,10] have measured the heat capacity of organic vapors adsorbed on GTCB, as a function of the surface coverage at 20°. The lowest coverage studied was 1 $\mu$mol/m$^2$ which is approximately equivalent to 30% of a monolayer.

Gas chromatography has been used in many instances to measure the thermodynamic functions of adsorption on numerous adsorbents, especially at very low surface coverage of GTCB,[11-15] but until now no attempt has been made to determine by this method the adsorption change of the heat capacity.

Such a measurement needs a highly accurate instrument in which all experimental parameters (pressures, temperatures, injection characteristics, ...) are tightly controlled. Also retention times have to be measured very precisely using the mass center of the elution peaks and not their maximum and this can be done only through computer acquisition of the elution chromatogram.

The molecular statistical theory of adsorption can be used to predict the change of the heat capacity during adsorption at very low surface coverage as well as the free energy and the differential heat of adsorption.[5,16]

We present here the principles of the chromatographic measurement of the change of the heat capacity during adsorption and a comparison between the theoretical results and the experimental values obtained for the adsorption of benzene and *n*-pentane on graphitized thermal carbon black.

## Theoretical

*1. Thermodynamic Functions Calculated from Statistical Thermodynamics.* It has been shown that Henry's adsorption equilibrium constant per unit surface area ($K_H$) can be calculated from statistical mechanics.[3,6] For quasirigid molecules, in the classical approximation, we have

$$K_H = \frac{1}{8\pi^2 ART} \int\cdots\int [\exp(-\phi/RT) - 1] \times \sin\theta \, dx \, dy \, dz \, d\theta \, d\varphi \, d\psi \quad (1)$$

where $\phi$ is the potential energy of adsorption; $x$, $y$, and $z$ are the coordinates of the mass center of the molecule; $\theta$, $\varphi$, and $\psi$ are the Euler angles of orientation to the surface; and $A$ is the surface area of the adsorbent. Equation 1 assumes no lateral interactions in the adsorbed phase and an ideal bulk gas phase.

With Steele's notations[4] the second virial coefficient describing the interaction of the adsorbate with the surface is

$$B_{AS} = \frac{1}{8\pi^2} \int\cdots\int [\exp(-\phi/RT) - 1] \times \sin\theta \, dx \, dy \, dz \, d\theta \, d\varphi \, d\psi \quad (2)$$

The limiting value for zero pressure of the apparent volume of the gas space or excess volume $V_{ex}$ that the adsorbed

**TABLE I: Thermodynamic Functions of Adsorption of Benzene on Graphite Calculated from Statistical Thermodynamics**

| $T$, °C | $B_{AS}$, $cm^3/m^2$ | $q_{st}$, kcal/mol | $\Delta C_p$, cal/mol °K |
|---|---|---|---|
| 0 | 472.11 | 9.720 | 2.60 |
| 20 | 130.77 | 9.586 | 2.85 |
| 40 | 43.13 | 9.447 | 3.12 |
| 60 | 16.41 | 9.303 | 3.41 |
| 80 | 7.03 | 9.152 | 3.71 |
| 100 | 3.33 | 8.995 | 4.01 |
| 120 | 1.71 | 8.833 | 4.29 |
| 140 | 0.95 | 8.665 | 4.55 |
| 160 | 0.56 | 8.492 | 4.78 |
| 180 | 0.35 | 8.316 | 4.96 |

molecules would occupy if present at a pressure $p$[17] can be predicted from the $B_{AS}$ value:

$$\lim_{p \to 0} V_{ex} = B_{AS} \tag{3}$$

Barker and Everett[18] have derived an exact expression which takes into account the adsorbate–adsorbate interactions and the nonideality of the gaseous phase in terms of virial coefficients. The thermodynamic functions of adsorption can easily be calculated from the relationship giving the Henry coefficient.[3,6]

From eq 1 we have derived the isosteric heat of adsorption $q_{st}$ and the change in the heat capacity during the adsorption $\Delta C_p$ for benzene adsorbed on the basal plane of the graphite surface (cf. Table I) using the classical methods of statistical thermodynamics. The adsorption potential is calculated after the semiempirical Lennard-Jones potential, as suggested by Kiselev and coworkers[19,20]

$$\Phi = \sum_i \Phi_i = \sum_i \left[ -C_{i1} \sum_j r_{ij}^{-6} - C_{i2} \sum_j r_{ij}^{-8} + B_i \sum_j r_{ij}^{-12} \right] \tag{4}$$

In this equation $r_{ij}$ is the distance between the $i$th atom center of the adsorbate molecule and the $j$th carbon atom center of graphite. The potential energy of the molecule $\phi$ is taken as the sum of the potential energies of its separate atoms $\phi_i$.

The attraction constant is calculated using the Kirkwood–Müller formula[21]

$$C_{i1} = -6mc^2 \left[ \alpha_i \alpha_j \Big/ \left( \frac{\alpha_i}{\chi_i} + \frac{\alpha_j}{\chi_j} \right) \right] \tag{5}$$

$C_{i2}$ is given by a similar formula.[20] $\alpha_j = 0.937$ Å$^3$ is the polarizability of graphite carbon atoms, their diamagnetic susceptibility is $\chi_j = 1.05 \times 10^{-5}$ Å$^3$.[22] For carbon atoms in benzene $\alpha_i = 0.96$ Å$^3$ and $\chi_i = 1.23 \times 10^{-5}$ Å$^3$; for the hydrogen atom $\alpha_i = 0.43$ Å$^3$ and $\chi_i = 0.37 \times 10^{-5}$ Å$^3$.[23]

The repulsion constant $B_i$ is calculated for each type of atom in the adsorbate molecule so that the equilibrium distance is the sum of the van der Waals radii of this atom and the graphite carbon atom.

The summations in eq 4 were calculated using a computer for the nearest 10,000 carbon atoms in a semispherical volume of 40 Å radius; the accuracy of this calculation is $10^{-4}$. The program principles have been published.[24]

Integration of eq 1 is carried out for all distances $z$ of the molecule above the graphite surface and for all its orientations. As the potential of adsorption does not change when the molecule of benzene moves parallel to the graphite surface, eq 1 is simplified to

$$K_H = \frac{1}{4\pi RT} \int \cdots \int [\exp(-\phi/RT - 1] \times \sin\theta \, d\theta \, d\psi \, dz \tag{6}$$

The model of adsorption described by eq 6 is that of an ideal bidimensional gas adsorbed on a homogeneous surface.

*2. Thermodynamic Functions Derived from Gas Chromatography.* The adsorption isotherm is obtained by gas chromatography from the change of the net retention volume $V_R^0$ with the concentration of the compound in the gas phase, according to the relation[14]

$$n_a = \frac{1}{A} \int_0^{n_g} V_R^0 \, dn_g \tag{7}$$

where $n_g$ is the number of molecules of the component in the gas phase per unit volume, $n_a$ the number of adsorbate molecules per unit surface area, and $A$ the total surface area of adsorbent in the column. At zero surface coverage the retention volume per unit surface area $V_A$ is equal to the slope of the adsorption isotherm $n_a = f(n_g)$ at the origin. Steele[25] has shown that the most convenient form of the adsorption isotherm is a virial expression, i.e., a power series of the amount adsorbed

$$\ln \frac{n_a}{p^*} = \ln K_H + 2B_{2D} n_a + \frac{3}{2} C_{2D} n_a^2 + \dots \tag{8}$$

where $p^*$ is the fugacity of the bulk gas phase.

For a static system and a solute highly diluted in the bulk gas phase under total pressure $P$, Locke[26] derived a relationship which takes into account the nonideality of the gas phase, neglecting higher order terms

$$\ln \frac{n_a}{n_g} = \ln K_H RT + 2B_{2D} n_a + 2B_{12} \frac{P}{RT} \tag{9}$$

where $B_{12}$ is the second virial coefficient characterizing the interaction between the molecules of the diluent gas and the sample vapor. Equation 9 is valid if the diluent gas is not adsorbed.

Locke has applied eq 9 to gas chromatography using for $P$ the average pressure in the chromatographic column. This is not correct however and Everett,[27] taking into account that the partition coefficient at infinite dilution ($n_a/n_g$) changes with the pressure, has calculated the exact value of the retention volume in gas liquid chromatography when the gas phase is not ideal. The same treatment can be used in gas solid chromatography[28,29] and gives

$$\ln V_A = \ln K_H RT + 2B_{2D} n_a + 2B_{12} \frac{P_o}{RT} j_3^4 \tag{10}$$

where

$$j_3^4 = \frac{3}{4} \frac{(P_i/P_o)^4 - 1}{(P_i/P_o)^3 - 1} \tag{10a}$$

$P_i$ is the inlet pressure and $P_o$ the outlet pressure.

The corrected retention volume per unit surface area is then

$$\ln V_A^\circ = \ln K_H RT = \ln V_A - e_1 - e_2 \tag{11}$$

The Henry coefficient per unit surface area can thus be derived from the retention volume per unit surface area according to the above equation. We shall show in the next section that in the experimental conditions used in this work both corrective terms $2B_{2D}n_a$ and $2B_{12}(P_o/RT)j_3^4$

can be neglected. From the value of the Henry adsorbate equilibrium constant given by eq 11 it is possible to derive the isosteric heat of adsorption[11-15]

$$q_{st} = R \frac{d \ln K_H}{d(1/T)} \quad (12)$$

For practical applications it has always been assumed until now that $q_{st}$ is independent of temperature. If data points which are more or less scattered deviate from linearity, this is usually considered as due to experimental error.[30] For a given coverage ratio however the isosteric heat of adsorption changes with temperature if the heat capacity of the compound in the gas phase is different from that in the adsorbed phase. The change of $q_{st}$ with temperature is given by[8-30]

$$(\partial q_{st}/\partial T)_{n_a} = C_p - C_a = -\Delta C_p \quad (13)$$

where $C_a$ is the molar heat capacity of the adsorbed compound and $C_p$ is the molar heat capacity of the vapor at constant pressure. The mean value of the change of the heat capacity during adsorption, $\overline{\Delta C_p}$, in the temperature range studied can be derived from eq 13 by integration

$$q_{st} = b - \overline{\Delta C_p} T \quad (14)$$

This equation is valid if there is no discontinuity or maxima of $\Delta C_p$ in the temperature range studied.

A maximum in the value of the molar heat capacity of the adsorbate is to be expected only when a two-dimensional condensation does occur. Such a maximum can only appear at low temperatures and high surface coverages[8] or when adsorbate–adsorbate interactions are large[10] and obviously not in the experimental conditions prevailing in gas chromatography.

If the theoretical model assumed for benzene adsorption is correct, it is seen in Table I that statistical thermodynamics predicts a variation in the value of $\Delta C_p$ with temperature. In the temperature range where our experiments are carried out (90–160°), however, this variation is of the same order of magnitude as the errors made on $\overline{\Delta C_p}$ measurements themselves (ca. 10%). From eq 12 and 14 we obtain by integration

$$R \ln K_H = a + \frac{b}{T} + \overline{\Delta C_p} \ln T \quad (15)$$

and for the corrected retention volume $V_A^c$

$$R \ln V_A^c = a + R \ln R + \frac{b}{T} + (\overline{\Delta C_p} + R) \ln T \quad (16)$$

Thus a least-squares fitting of the experimental measurements of $V_A^c$ at various temperatures allows the determination of $\overline{\Delta C_p}$.

*3. Measurement of the Heat Capacity Change during Adsorption.* The net retention volume is usually derived from the value of the retention time of the compound $t_R$, the retention time of an unretained compound $t_0$, and the carrier gas flow rate $D_c$ at the column temperature $T_c$

$$V_R^0 = j(t_R - t_0) D_c \quad (17)$$

$j$ is a correction factor which takes into account the effect of gas compressibility

$$j = 1.5 \frac{(P_i/P_o)^3 - 1}{(P_i/P_o)^2 - 1} \quad (18)$$

The flow rate at column temperature is related to the measured flow rate $D_A$ by the relation

$$D_c = D_A \frac{T_c}{T_A} \frac{P_A - P_E}{P_o} \quad (19)$$

where $P_E$ is the partial pressure of water in the flowmeter, $P_A$ the atmospheric pressure, $P_o$ the outlet pressure of the column during the experiment, and $T_A$ the ambient temperature. These corrections are difficult to make exactly, and the flow rate which is usually measured with a soap bubble flowmeter is never known with a precision much better than 1%, so it is better to measure $\overline{\Delta C_p}$ with a procedure which does not need to measure $D_c$.

The geometrical volume of the column plus the dead volumes of the instrument is given by

$$V_G = j t_0 D_c \quad (20)$$

Combining eq 17 and 20, we have

$$V_R^0 = \frac{t_R - t_0}{t_0} V_G \quad (21)$$

as long as inlet and outlet pressures are maintained constant during the entire experiment.

The specific retention volume or retention volume per unit surface area is thus

$$V_A = \frac{t_R - t_0}{t_0} \frac{V_G}{A} \quad (22)$$

$V_R^0$ may be compared with the excess volume defined by Steele and Halsey[17] which is measured from static measurements at low vapor pressure of the adsorbate in the initial part of the adsorption isotherm, where Henry's law is valid

$$V_R^0 = K_H RTA = \lim_{p \to 0} V_{ex} \quad (23)$$

As $V_G$, which is a geometrical volume, does not change appreciably with temperature, we can write

$$d \ln k'/d(1/T) = d \ln V_A/d(1/T) \quad (24)$$

with $k' = (t_R - t_0)/t_0$.

If adsorbate–adsorbate interactions are negligible ($e_1 = 0$) and if the gaseous phase is ideal ($e_2 = 0$), we have combining eq 12, 23, and 24

$$q_{st} = R \frac{d \ln k'}{d(1/T)} + RT \quad (25)$$

The value of the retention volume (eq 16) and $k'$ are derived from

$$R \ln k' = a - \ln \frac{V_G}{A} + R \ln R + \frac{b}{T} + (\overline{\Delta C_p} + R) \ln T \quad (26)$$

When the corrective terms $e_1$ and $e_2$ are not negligible $k'$ is replaced in eq 26 by $k'^c$, the corrected capacity factor with

$$\ln k'^c = \ln k' - e_1 - e_2 \quad (27)$$

Using a least-squares fit method, it is possible to determine the constants of eq 26 corrected or not for gas-phase nonideality or adsorbate–adsorbate interactions, as needed. The three constants are

$$\alpha = a - \ln V_G/A + R \ln R$$
$$\beta = b \quad (28)$$
$$\gamma = \overline{\Delta C_p} + R$$

The method is valid as long as all the experimental parameters are controlled with a sufficiently high precision. Using the procedure described above by eliminating the flow rate measurements, we arrive at a much better precision for the

TABLE II: Experimental Data for *n*-Pentane Adsorbed on Graphitized Thermal Carbon Black Sterling MTG

| $T$, °C | $t_R$, sec | $t_m$, sec | $t_0$, sec | log $k'$ | $V_A$, cm$^3$/m$^2$ | $e_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 120.015 | 154.699 | 77.584 | 77.235 | 0.0013 ± 0.5 × 10$^{-3}$ | 0.34 | 0.0020 |
| 109.987 | 177.117 | 77.230 | 76.848 | 0.1155 ± 0.5 × 10$^{-3}$ | 0.44 | 0.0020 |
| 100.075 | 208.076 | 76.832 | 76.412 | 0.2363 ± 0.4 × 10$^{-3}$ | 0.58 | 0.0020 |
| 90.065 | 252.453 | 76.403 | 75.938 | 0.3663 ± 0.5 × 10$^{-3}$ | 0.78 | 0.0020 |
| 80.075 | 316.462 | 75.946 | 75.428 | 0.5045 ± 0.5 × 10$^{-3}$ | 1.08 | 0.0020 |
| 70.029 | 411.711 | 75.515 | 74.935 | 0.6526 ± 0.7 × 10$^{-3}$ | 1.52 | 0.0020 |
| 60.040 | 555.646 | 75.002 | 74.349 | 0.8111 ± 0.3 × 10$^{-3}$ | 2.18 | 0.0019 |
| 54.980 | 656.298 | 74.711 | 74.015 | 0.8598 ± 0.6 × 10$^{-3}$ | 2.65 | 0.0019 |

measurement of the isosteric heat of adsorption.[31] Using our equipment the random errors on $k'$ measurements are smaller than $10^{-3}$ which is necessary for a significant determination of the mean value of the heat capacity change during adsorption in the temperature range studied.

The derivation of the coefficients $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ for eq 26 or 27 has been carried out following the procedure described by Linnik[32] on a Univac 1108 computer, with double precision calculations. At the same time the random error made on the coefficient estimation is given[32] and the student t factor is chosen in such a way that the coefficients of eq 28 are known at a 95% confidence level.

It has to be noticed that the values of $k'$ reported in Table II for *n*-pentane adsorbed on GTCB Sterling MTG have to be known with a very high precision but not necessarily the values of the retention volume $V_A$ which is fortunate since the largest sources of error made on $V_A$ measurements come from the determination of the geometrical volume $V_G$, and the surface area $A$.

## Experimental Section

*1. Chromatographic Equipment.* The chromatographic equipment specially designed for high precision measurements has been described previously.[31]

The column is in an oil bath. Its temperature is controlled within 0.01° per day. The flame ionization detector is connected to a buffer gas tank in which the pressure (ca. 1100 mbar) is controlled within 0.3 mbar. This is the column outlet pressure. The inlet pressure is controlled by a Texas Instruments pressure controller, working with reference to the outlet pressure, with fluctuations smaller than ±0.015 mbar.

The gas volumes outside the column have been kept as small as possible by design. The volumes of these tubings, between sampling valve and column, and between column and detector, are estimated to be both about 20 μl.

The columns (i.d. 2 mm) were filled with graphitized thermal carbon black previously sieved (160–200-μ fraction). Sterling MTG (surface area 8.7 m$^2$/g) and Sterling FTG (surface area 12.7 m$^2$/g) have been kindly supplied by Dr. W.R. Smith (Cabot. Co, Boston). Sterling FTG, hydrogen treated at 1000° (surface area 12.5 m$^2$/g), was obtained by courtesy of Dr. F. Bruner (Analytical Chemistry Institute, Rome University). The surface was measured using the BET method.

The Sterling MTG sample and the hydrogen treated Sterling FTG sample were packed in a 2-m long column while the Sterling FTG sample graphitized by Cabot was used to fill a 50-cm long column. The carrier gas was ultra-high-purity helium purchased from Air Liquide ($O_2$ < 1 Vpm and $H_2O$ < 2 Vpm). Before entering the column the carrier gas flows through a Molecular Sieve 5 A trap at room temperature. Great care is taken to prevent diffusion of oxygen into the instrument which is carefully purged before heating the column.

TABLE III: Adsorption of Methane on Graphitized Thermal Carbon Black at 20° [a]

| | $V_A$, cm$^3$/m$^2$ | $q_{st}$, kcal/mol |
|---|---|---|
| Gas chromatography[b] | 0.0064 | 3.11 |
| From adsorption isotherm[c] | 0.0100 | 2.9 |
| From adsorption isotherm[d] | 0.0082 | 3.03 |
| This work, Sterling MTG | 0.0054 | 3.49 ± 0.02 |
| This work, Sterling FTG $H_2$ treated | 0.0071 | 3.31 ± 0.01 |

[a] Comparison between data from the literature extrapolated at 20° and our experimental results. [b] Reference 15. [c] Reference 34. [d] Reference 35.

A Carlo Erba liquid sampling valve is used to inject a 2-μl gas sample of a mixture of methane and the vapor of the compound studied diluted in helium. The sample size is approximately 0.1 μg. The starting time of the injection is known with an accuracy of 30 msec;[31] its time width has no influence on the component retention time.

The detector signal is recorded on punched tape at the maximum speed of 5 data per second. The data are then handled on a Hewlett-Packard computer which calculates the different moments of the chromatographic elution peak. Retention times are defined as the mass center of the elution peak.

Peaks are fairly symmetrical due to the high homogeneity of the GTCB adsorbent and can be classified in category 1 of Guiochon and Goedert's simulation treatments.[33]

*2. Determination of the Retention Time of the Unretained Compound.* To determine the gas hold-up time, $t_0$, i.e., the retention time of an unretained compound, we need a suitable tracer. Methane has been used since it is the least adsorbed gas which gives a signal with the flame ionization detector. Methane time is not however equal to $t_0$, and a correction is necessary.

Its value can be estimated from different literature data. Static measurements of the adsorption of methane on GTCB have been made.[34,35] The values $V_A$ reported in Table III are extrapolated at 20° from the values of $K_H RT = \lim_{p \to 0} V_{ex}/A$ at different temperatures reported in these papers.

The retention volume per unit surface area of methane has been measured by gas chromatography.[15] The value extrapolated at 20° is also reported Table III. For our calcu-

**TABLE IV: Influence of the Corrections on the Thermodynamic Functions Measured for *n*-Pentane Adsorbed on GTCB Sterling MTG**

| Correction applied | $k'$ at 100° | $\overline{q_{st}}$, kcal/mol | $\overline{\Delta C_p}$, cal/mol °K | Observation | Cor no. |
|---|---|---|---|---|---|
| Bulk results no correction | 1.712 | 8.831 ± 0.042 | 5.79 ± 0.50 | | 0 |
| Correction for methane retention | 1.727 | 8.837 ± 0.046 | 6.25 ± 0.50 | | 1 |
| Correction 1 + correction for nonideality of the gas phase | 1.719 | 8.838 ± 0.046 | 6.29 ± 0.50 | | 2 |
| Correction 1 + correction for random temperature fluctuations (±0.01°) | 1.727 | 8.837 ± 0.046 | 6.25 ± 0.50 | Simulation treatment | 3 |
| Correction 1 + correction for a +0.1° deviation from the exact temperature | 1.732 | 8.842 ± 0.046 | 6.26 ± 0.50 | Simulation treatment | 4 |
| Corrections for $V_i = V_d = 20$ μl, $\Delta t = 415$ msec, $\tau = 200$ msec | 1.741 | 8.837 ± 0.046 | 6.25 ± 0.50 | Simulation of correction for instrumental errors on retention times | 5 |
| Corrections for $V_i = V_d = 100$ μl, $\Delta t = 2072$ msec, $\tau = 200$ msec | 1.779 | 8.837 ± 0.046 | 6.25 ± 0.50 | Simulation of correction for instrumental errors on retention times | 6 |
| Corrections for $V_i = V_d = 100$ μl, $\Delta t = 2072$ msec, $\tau = 500$ msec | 1.786 | 8.838 ± 0.046 | 6.25 ± 0.50 | Simulation of correction for instrumental errors on retention times | 7 |

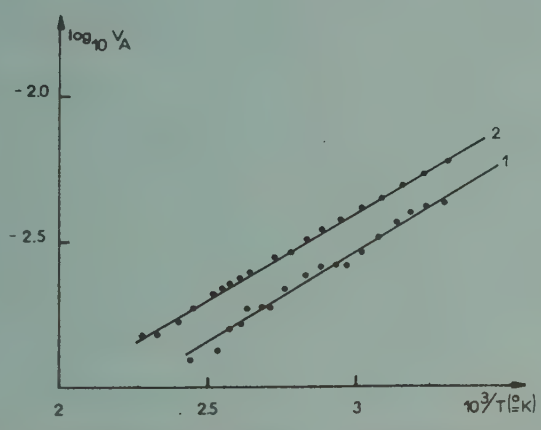



**Figure 1.** Variation with temperature of the specific retention volume of methane on GTCB ($cm^3/m^2$): (1) Sterling MTG, $R \ln k_m' = -18.068 + 2885/T$; (2) Sterling FTG, $H_2$ treated, $R \ln k_m' = -13.091 + 2727/T$.

lations, however, we need not only the retention time of methane, $t_m$, but also its ratio to the time of an unretained compound $t_0$ and literature data can only give an estimation of this ratio. To carry out this measurement, the flame ionization detector is changed for a catharometer detector and hydrogen is used as carrier gas. Helium is not retained on graphite at the temperature of the experiments as shown by Steele's statistical thermodynamic calculations.[4] Our experimental results are also reported in Table III. They are in excellent agreement with the data derived from the literature.

Figure 1 shows for each column the variation of the specific retention volume of methane, $V_A$, with temperature. $V_A$ is proportional to the capacity factor for methane $k_m'$.

The differential energy of adsorption is calculated by a least-squares fit of the experimental data ($\ln k_m'$ vs. $1/T$) to a linear equation. The isosteric heat of adsorption reported in Table III is derived.

This regression analysis shows that the relative random error made on $k_m'$ estimation at the 95% confidence level calculated from the relative standard deviation is 0.5% on the Sterling FTG $H_2$ treated sample and 2% on the Sterling MTG sample, because the difference $(t_m - t_0)$ is 2.2 sec at 100° with the first sample of larger area and only 0.2 sec with the second one. A computer simulation treatment shows that the resulting absolute errors on $\overline{\Delta C_p}$ at a 95% confidence level, occurring from the errors on $k_m'$ are ±0.03 cal/mol for the Sterling MTG sample and for the hydrogen treated Sterling FTG sample. With the untreated Sterling FTG GTCB sample the value of methane correction has been extrapolated from the value measured on the $H_2$ treated sample. The question arises of the validity of methane retention measurement with hydrogen carrier gas. At 20°, using the method described by Steele[4] the value of the specific retention volume calculated for hydrogen on graphite, $V_A = B_{AS}/A$, is $4 \times 10^{-4}$ $cm^3/m^2$, only a factor of 10 lower than the specific retention volume of methane at the same temperature.

**TABLE V: Thermodynamic Functions of Adsorption of Benzene and *n*-Pentane on Graphitized Thermal Carbon Black**

| Adsorbate | GTCB sample | $\overline{q_{st}}$, kcal/mol | $b$, kcal/mol | $\overline{\Delta C_p}$, cal/mol °K |
|---|---|---|---|---|
| Benzene | Sterling MTG | 9.78 ± 0.07 | 12.9 ± 0.1 | 8.1 ± 0.3 |
| | Sterling FTG | 9.98 ± 0.05 | 12.3 ± 0.1 | 5.8 ± 0.2 |
| | $H_2$ treated Sterling FTG | 9.83 ± 0.05 | 12.2 ± 0.2 | 6.0 ± 0.6 |
| *n*-Pentane | Sterling MTG | 8.84 ± 0.03 | 11.1 ± 0.2 | 6.2 ± 0.5 |
| | Sterling FTG | 8.88 ± 0.04 | 10.8 ± 0.2 | 5.2 ± 0.7 |
| | $H_2$ treated Sterling FTG | 8.83 ± 0.06 | 11.5 ± 0.2 | 7.2 ± 0.6 |

With an average absolute pressure of 2 atm in the gas chromatographic column, $2.6 \times 10^{-7}$ mol/m$^2$ of hydrogen are adsorbed.

Assuming the hydrogen molecule occupies an area of 12 Å$^2$, the reduction of the total surface area available because of hydrogen adsorption is 2% at 20° and approximately 1% at 100°. This results in the same reduction of the experimental $k_m'$ value compared to the theoretical one. This change is of the same order of magnitude as the relative error made in $k_m'$ measurements, so that hydrogen adsorption is negligible here.

When the flame ionization detector is used, the retention time of the unretained compound is calculated from the methane retention time by

$$t_0 = \frac{t_m}{1 + k_m'} \tag{29}$$

At each temperature $k_m'$ is derived from the equation given in Figure 1, previously established for the corresponding column. The data in Table IV shows that the correction made for the retention of methane on graphitized thermal carbon black is significant. For instance, bulk results give $\overline{\Delta C_p}$ = 5.79 cal/mol °K for *n*-pentane on Sterling MTG while the corrected value is $\overline{\Delta C_p}$ = 6.25 cal/mol °K.

*3. Instrumental Errors.* The question of instrumental errors has already been discussed at length by Goedert and Guiochon.[31] We deal only with its influence on the measurements of $\overline{\Delta C_p}$ and of the isosteric heat of adsorption.

Goedert and Guiochon[36] have shown that a temperature gradient of ±0.01° introduces a relative error of about $10^{-5}$ on the determination of $k'$ for a coiled column 2-m long with a 10-cm coil diameter. This error is smaller by a factor of 50 than the average error made on $k'$ measurements themselves. The influence of average fluctuations of ±0.01° on $\overline{\Delta C_p}$ and $q_{st}$ measurements are reported in Table IV and are insignificant. These values have been obtained from a simulation test reproducing the temperature fluctuations which have been introduced into the program of determination of the coefficients of eq 26.

Another simulation test reported in Table IV shows that the corrected $\overline{\Delta C_p}$ values are influenced very little by the lack of accuracy of the temperature measurements. Periodic calibration by the Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris, shows that they are accurate within 0.05°. Table V shows that a systematic error of +0.1° changes $\overline{\Delta C_p}$ by only 0.5%, much less than the average error of the measurement.

Two systematic errors appear during the measurement of the retention time: the time constant $\tau$ of the electronic system and the time spent in the dead volume of the instrument, $\Delta t$. The corrections should be applied only to the denominator term of $k'$, as they cancel by difference in the numerator term $(t_R - t_0)$.

The dead volumes of the instrument are the volumes between the sampling valve and the column inlet, $V_i$, and between the column outlet and the detector, $V_d$.[31] Both volumes have been designed to be as small as possible; they are estimated at about 20 μl from geometrical considerations. The corresponding correction is

$$\Delta t = \frac{1}{D_c}\left(\frac{P_i}{P_o}V_i + V_d\right) \tag{30}$$

where $D_c$ is the flow rate at column outlet pressure.

Combining eq 20 and 30, we have

$$\Delta t = \frac{jt_0}{V_G}\left(\frac{P_i}{P_o}V_i + V_d\right) \tag{31}$$

$V_G$ is measured once for each column from flow rates and unretained retention times measurements using eq 20.

Whenever the retention time is measured from the peak first moment, the correction for the detector time constant is to substract this time constant. A larger time constant results in a larger signal-to-noise ratio and a more precise time measurement, but, on the other hand, the time constant cannot be accurately measured and even the concept of time constant for real detectors and amplifiers is an oversimplification.[31,33] A compromise is thus necessary and a value of 200 msec has been selected.

In Table IV it is seen that these corrections for systematic instrumental errors do not result in any appreciable change of either the $\overline{\Delta C_p}$ value or the mean value of the isosteric heat of adsorption. Different simulation tests have been carried out using corrections corresponding to highly improbable values, such as, $V_i = V_o = 100$ μl and a time constant of 500 msec. $q_{st}$ remains unchanged while the increase in $\overline{\Delta C_p}$ is less than 1%. The reason is that these corrections merely result in a proportional change of $k'$, thus shifting the ln $k'$ vs. $1/T$ graph without modifying the temperature dependence.

Consequently, even at the level of accuracy presently obtained, only the correction for methane retention, which is temperature dependent, is meaningful as far as $\overline{\Delta C_p}$ measurements are concerned.

## Results

Table II lists the experimental results of the measurements of retention times of *n*-pentane on the GTCB Sterling MTG sample. At each of the eight different experimental temperatures, six injections of the same mixture of adsorbate vapor and methane were made. The mean value of $k'$ at each temperature is listed and used in further treatment. A total of 48 experimental data is thus used for each system. The successive measurements of each series were carried out by decreasing the temperature. A final measurement was then made at the highest temperature to

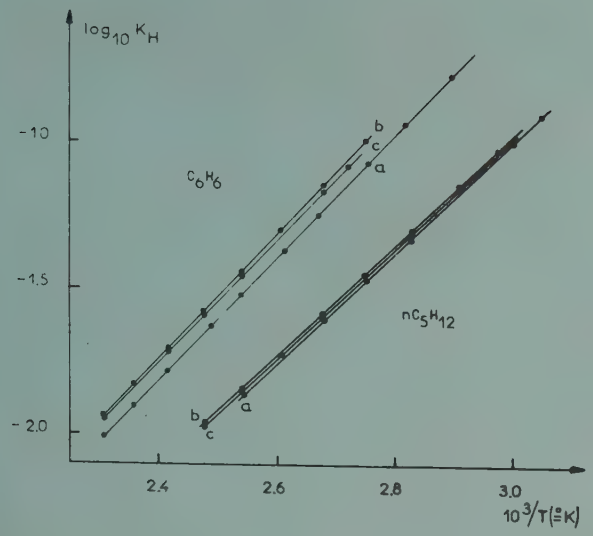



**Figure 2.** Variation with temperature of the Henry adsorption coefficient (μmol/m² mmHg) of *n*-pentane and benzene adsorbed on GTCB: (a) Sterling MTG; (b) Sterling FTG; (c) Sterling FTG $H_2$ treated.

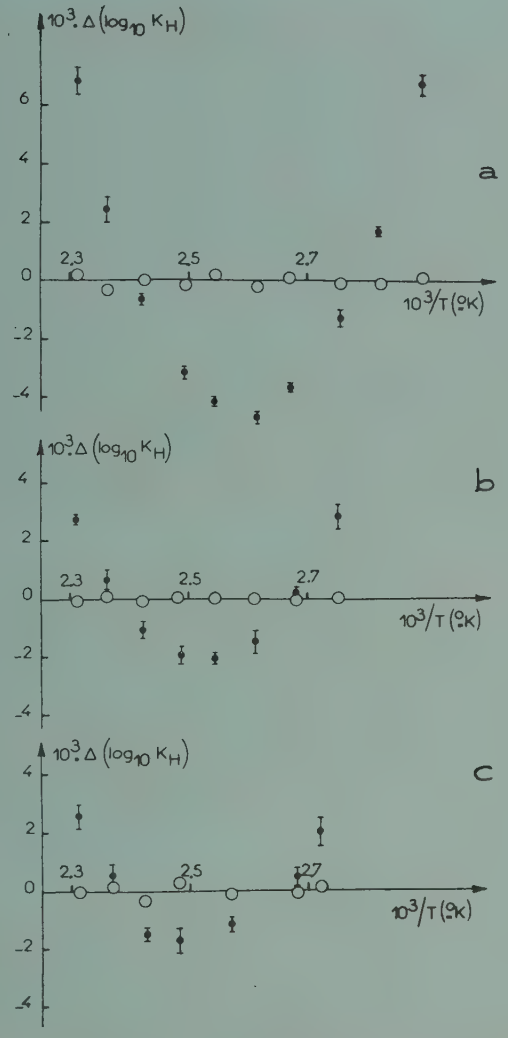



**Figure 3.** Deviation of the experimental values of log $K_H$ for benzene from linear dependence on the reverse of the temperature (solid points) and from a fit on eq 15 (open circles): (a) Sterling MTG; (b) Sterling FTG; (c) Sterling FTG $H_2$ treated. The vertical line represents the relative standard deviation interval for each temperature. It is the same for the solid points or the open circles.

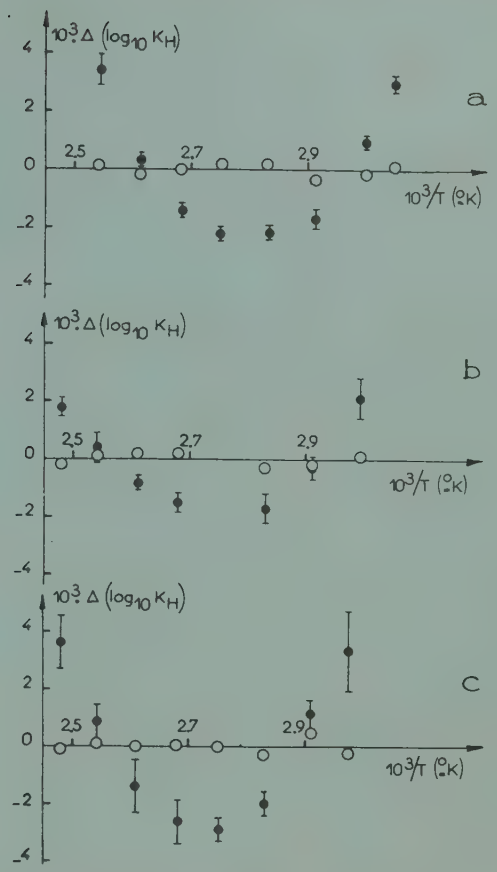



**Figure 4.** Same as Figure 3 except for *n*-pentane.

check that the $k'$ value has not changed during the whole thermal treatment. The standard deviation of the measurement of log $k'$ is between 2 and $5 \times 10^{-4}$ (cf. Figures 3 and 4).

Figure 2 shows the variation of the Henry adsorption coefficient per unit surface area with the temperature, adsorbed on the three GTCB samples for benzene and *n*-pentane. At first glance it seems that the graph log $K_H$ vs. $1/T$ could be well fitted by a straight line. The importance of the systematic deviations $\Delta(\log K_H)$ between the experimental data and the result of a straight line fit is demonstrated in Figure 3 for benzene and Figure 4 for *n*-pentane (solid points). They are much larger than the relative standard deviation reported on these graphs for each experimental point. The deviations between experimental data and the result of a least-squares fit on eq 15 (circles in Figures 3 and 4) are smaller than the errors and scattered around zero.

The values of the coefficients derived from the least-squares fit of the experimental results in eq 15 are given in Table V. The larger random errors made on the measurements of log $k'$ with the Sterling FTG $H_2$ treated sample explain the larger error made on the mean value of the heat capacity change during adsorption, $\overline{\Delta C_p}$ (cf. Table V). The random errors made on $\overline{\Delta C_p}$ measurements are usually about 5–10% but when experimental conditions are favorable as with benzene on the Sterling MTG or Sterling FTG samples, the precision of the $\overline{\Delta C_p}$ measurement is very good (2.5%). In Table V is also reported the mean value of the isosteric heat of adsorption $q_{st}$ in the range of temperature studied, for the sake of comparison with measurements previously published. This value is obtained by fit-

**TABLE VI: Influence of Sample Size on the Retention of Benzene and *n*-Pentane on Graphitized Thermal Carbon Black**

| Adsorbent | Adsorbate | Amount injected, μg | $k'$ | rsd |
|---|---|---|---|---|
| Sterling MTG | *n*-Pentane | 0.360 | 1.001 | $1.1 \times 10^{-3}$ |
| | 120.07° | 0.150 | 1.001 | $1.1 \times 10^{-3}$ |
| | | 0.030 | 0.993 | $1.9 \times 10^{-3}$ |
| | Benzene | 0.250 | 0.855 | $0.4 \times 10^{-3}$ |
| | 160.03° | 0.200 | 0.860 | $0.6 \times 10^{-3}$ |
| | | 0.060 | 0.860 | $7 \times 10^{-3}$ |
| $H_2$ treated | *n*-Pentane | 0.240 | 5.773 | $1.3 \times 10^{-3}$ |
| Sterling FTG | 129.7° | 0.100 | 5.775 | $1.0 \times 10^{-3}$ |
| | | 0.030 | 5.792 | $2.3 \times 10^{-3}$ |
| | Benzene | 0.0100 | 6.342 | $1.0 \times 10^{-3}$ |
| | 160.05° | 0.065 | 6.345 | $1.5 \times 10^{-3}$ |
| | | 0.015 | 6.391 | $5.0 \times 10^{-3}$ |

ting a straight line through the experimental points. For each temperature the isosteric heat of adsorption can be calculated from $b$ and $\overline{\Delta C_p}$ values using eq 14.

*a. Influence of the Adsorption Isotherm Curvature.* Table VI shows the influence of sample size on $k'$ value and therefore on the retention volume $V_A$ which is directly proportional to $k'$. The effect of sample size is negligible as the variations in $k'$ are of the same magnitude than the errors of measurements. It can be assumed that the adsorption isotherm is linear for the compounds studied in the temperature range of the experiment. During all this work, the amount injected in the column was approximately 0.1 μg. We shall estimate the corresponding surface coverage for benzene on the graphitized thermal carbon black sample.

The maximum concentration in the gas phase at the column outlet is given by the following eq[16]

$$n_g^M = m\sqrt{N}/V_R\sqrt{2\pi} \quad (32)$$

where $m$ is the amount injected, $N$ the number of theoretical plates, and $V_R$ the retention volume. The maximum surface concentration $n_a^M$ in the adsorbed phase is thus

$$n_a^M = n_g^M k' V_R/A(1 + k') \quad (33)$$

Therefore the maximum surface concentration at column outlet is directly related to the amount injected in the column by the relation

$$n_a^M = m\sqrt{N}k'/A\sqrt{2\pi}(1 + k') \quad (34)$$

With the 2-m long column of Sterling MTG at 160° the maximum density of benzene molecules adsorbed at the column outlet is thus $n_a^M = 0.3 \times 10^{-3}$ μmol/m² which corresponds to $10^{-4}$ of a monolayer. For Sterling FTG, we have $n_a^M = 0.1 \times 10^{-3}$ μmol/m² (ca. $3 \times 10^{-5}$ of a monolayer).

Near the inlet, these values are larger but at 2 cm from the column inlet, they are only a factor of 10 larger. Equation 32 shows that $n_a^M$ is inversely proportional to the square root of the column length.[12]

This shows that in our gas chromatographic experiments the adsorption phenomenon is studied in a range of surface coverage 100 times lower than the lowest coverage attainable in static experiments.

The adsorbate–adsorbate interactions are characterized by the value of the two-dimensional second virial coefficient $B_{2D}$ of eq 10. The value of $B_{2D}$ can be calculated from the experimental data of Ross and Olivier[37] for benzene adsorbed on graphitized thermal carbon black. The value of $B_{2D}$ ($-4.5 \times 10^4$ m²/mol) is easily derived from the model they adopted for the two-dimensional equation of state and the isotherm at low surface coverage.

The corrective term of eq 11 expressing the influence of adsorbate–adsorbate interactions is thus $2B_{2D}n_a = -2.7 \times 10^{-5}$ for the Sterling MTG column and $2B_{2D}n_a = -0.9 \times 10^{-5}$ for the $H_2$ treated Sterling FTG column.

Adsorbate–adsorbate interactions are thus completely negligible in our gas chromatographic experiments. Blu, Jacob, and Guiochon[29] arrived at the same conclusion for the system *n*-heptane–graphitized carbon black.

We shall notice here the very good agreement between the static measurements of Ross and Olivier[37] and the chromatographic data for benzene adsorbed on graphitized thermal carbon black (cf. Table VII). At 49.6° the value of the Henry constant derived from Ross and Olivier's experimental results is 0.52 μmol/(m² mmHg). The values of the Henry constant extrapolated at this temperature from gas chromatographic retention data are 0.58 and 0.49 μmol/(m² mmHg) on the Sterling FTG and Sterling MTG samples, respectively.

*b. Contribution of the Gas-Phase Nonideality to the Measurements.* We have already shown that helium which is used as carrier gas is not adsorbed on graphitized thermal carbon black. The only possible influence of the carrier gas on the retention is thus the nonideal behavior of the gas phase, accounted for by the last term of eq 10.

The second virial coefficient, $B_{12}$, for the interactions between the solute vapor and helium has been calculated using the method described by Hirschfelder, Curtiss, and Bird.[39] At 100° $B_{12}$ is 31.0 cm³/mol for the system *n*-pentane–helium and 22.0 cm³/mol for the system benzene–helium. The corrective term of eq 10, $(2B_{12}P_o/RT)j_3^4$, is thus about $2 \times 10^{-3}$ under the present experimental conditions.

The corrective term $e_2$ in eq 11 is significant when applied to the capacity factor $k'$ which is determined with a relative precision of $0.5 \times 10^{-3}$ (cf. Table II) but it is not so for the absolute values of the specific retention volume $V_A$, because the largest sources of errors made in this case originates in the measurements of the geometric gas volume $V_G$, and of the surface areas.

As regards to the determination of the adsorption change of the heat capacity, however, it is only the variation of the corrective term with temperature which is important. In the temperature range of measurements, 90–160° for benzene and 60–130° for *n*-pentane, the variation of the corrective term with temperature is at least a factor of 5 smaller than the measurement errors on ln $k'$. The value of $\overline{\Delta C_p}$ is only 0.5% larger when the correction for gas-phase nonideality is made. The gas phase can thus be considered as ideal.

## Discussion

Gas chromatography has been made accurate enough to permit the measurement of the temperature dependence of the thermodynamic functions of adsorption at zero surface coverage. Furthermore we have shown that the corrections for nonideal behavior of the molecule in both the adsorbed and gas phases are negligible.

The isosteric heat of adsorption and the Henry adsorption coefficients extrapolated at 20 and 49.5° from our gas chromatographic experiments are reported in Table VII. These data are compared with those available in the litera-

**TABLE VII: Comparison between the Results of the Gas Chromatographic and Static Methods (Benzene Adsorption on Graphitized Thermal Carbon Black)**

| | $T$, °C | $K_H$, μmol/m² mmHg | $q_{st}$, kcal/mol |
|---|---|---|---|
| Sterling MTG | 100 | 0.060 | 9.9 |
| (this work) | 49.6[a] | 0.49 | 10.3 |
| | 20[a] | 2.57 | 10.5 |
| Sterling FTG | 100 | 0.073 | 10.1 |
| (this work) | 49.6[a] | 0.62 | 10.4 |
| | 20[a] | 3.30 | 10.6 |
| Sterling FTG | 100 | 0.070 | 10.0 |
| $H_2$ treated | 49.6[a] | 0.58 | 10.3 |
| (this work) | 20[a] | 3.01 | 10.4 |
| Ref 37[b] | 49.6 | 0.52 | 9.25[b] |
| Ref 38[b] | 20 | 3.59 | 10.2[b] |

[a] Experimental data extrapolated at lower temperature. [b] Experimental data extrapolated for zero surface coverage.

ture and obtained from the static adsorption measurements extrapolated to zero surface coverage.

The isosteric heat of adsorption measured by gas chromatography agree well with the experimental results of Isirikyan and Kiselev[38] and also with the isosteric heat of adsorption (10.0 kcal/mol) measured by Pierotti and Smallwood[40] for benzene adsorbed on GTCB Sterling FT. This last value is also extrapolated to zero surface coverage from static adsorption isotherm experiments. All the above experiments are in disagreement with Ross and Olivier's value of 9.25 kcal/mol.[37]

For the adsorption Henry coefficient $K_H$ our results on Sterling MTG are much lower than on Sterling FTG, but in better agreement with the experiments of Ross and Olivier. The adsorption coefficient on the Sterling FTG sample is closed to that measured on the Sterling FTG $H_2$ treated sample. The difference may be explained from measurement errors in the surface area of both sample using the BET method.

Good agreement is observed between our results on the Sterling FTG sample and those of Isirikyan and Kiselev obtained on different samples of graphitized thermal carbon black. It is thus significant to compare our measurement of the heat capacity change during adsorption of benzene on GTCB with that obtained from calorimetric measurements by Berezin and Kiselev.[9,10]

These authors have measured the average molar heat capacity, $C_a$, of benzene adsorbed on thermal graphitized carbon black for surface coverages between 1 and 15 μmol/m². At the lowest surface coverage the error made on $C_a$ is 11%.[41] The lowest surface coverage attainable in the calorimetric measurement is thus more than a factor of $10^3$ larger than the one at which the gas chromatographic measurement is carried out. The value extrapolated at zero surface coverage is $C_a$ = 24 cal/mol °K.

This extrapolation is valid as long as adsorbate–adsorbate interactions are weak, as demonstrated by Berezin and Kiselev.[10] This is in agreement with a previous result by Pierce and Ewing.[42] The adsorption isotherms of benzene are concave to the pressure axis at low coverage; the heat of adsorption does not increase with increasing surface coverage as expected when lateral interactions take place in the first layer of molecules as with most other adsorbates such as *n*-pentane.

The limiting value of the molar heat capacity of benzene vapor at zero pressure, $C_p$ = 18.37 cal/mol °K is calculated from the molar heat capacity of benzene under atmospheric pressure $C_p^{1\text{ atm}}$ = 19.25 cal/mol °K,[43] according to the following equation[44]

$$C_p = C_p^{1\text{ atm}} + TP\frac{d^2B}{dT^2} \quad (35)$$

The second derivative of the benzene virial coefficient $B$ with respect to the temperature was calculated from the experimental data compiled in ref 45.

The adsorption change in the heat capacity of benzene at 20°, $\Delta C_p$, obtained from calorimetric measurements on a GTCB of high surface area ($S$ = 29 m²/g) is thus 5.6 ± 2 cal/mol °K. This value is in good agreement with that measured in this work on the Sterling FTG samples. It is also very close that calculated by Pierotti and Smallwood[40] from the adsorption isotherms of benzene adsorbed on Sterling FTG (2700°). As expected, $\overline{\Delta C_p}$ did not change with surface coverage and was found to be 5.5 ± 0.5 cal/mol °K.

On the Sterling MTG sample the heat capacity change measured is higher than on the Sterling FTG samples ($\overline{\Delta C_p}$ = 8.1 ± 0.3 cal/mol °K) and the mean value of the isosteric heat of adsorption lower (Table V). Table VII shows also that the adsorption Henry coefficient is much smaller than the one on the Sterling FTG samples. This may indicate that this GTCB of lower surface area possesses a different surface structure. Within the limits of errors the heat capacity change during adsorption $\overline{\Delta C_p}$ measured for *n*-pentane is the same on the two untreated Sterling samples. It is higher with the hydrogen treated Sterling FTG. The mean values of the isosteric heat of adsorption of *n*-pentane are however very close for the three samples studied (Table V).

The values of the heat capacity change during adsorption for *n*-pentane on GTCB at zero surface coverage are unique. They cannot be obtained using the conventional methods of measurements. When adsorbate–adsorbate interactions cannot be neglected even at moderate surface coverages, which is the case for most organic compounds on graphitized thermal carbon black,[42] the molar heat capacity cannot be extrapolated to zero surface coverage. This is true for *n*-pentane whose adsorption isotherm has the normal convex shape in the low-pressure region[6] indicating that lateral interactions increase with increasing surface coverage.

High-precision gas chromatography thus allows the study of the adsorption change of the heat capacity at zero surface coverage and the comparison with the value derived from statistical thermodynamics.

The mean value of the heat capacity change during adsorption of benzene on graphite calculated with the model of eq 1 is 4.4 cal/mol °K in the temperature range investigated (cf. Table I). This is 1 cal/mol °K lower than the value found in our experiments (Table V) which shows that the model used to calculate the adsorption potential has to be refined. In fact, as we have shown earlier, when using the adsorption potential given by eq 4 it is not possible to predict correctly the relative retentions of phenanthrene and anthracene[5] or that of *cis*-2-butene and *trans*-2-butene.[16]

However, the very close values of $\overline{\Delta C_p}$ obtained for ben-

zene and *n*-pentane on GTCB Sterling FTG proves that the adsorption behavior of both molecules on the homogeneous surface of graphitized thermal carbon black is very similar when adsorbate–adsorbate interactions are negligible.

Accurate gas chromatography opens a new field of studies in adsorption.

*Acknowledgment.* The authors gratefully acknowledge Mr. Jean-Pierre Olivo for his technical assistance in this work.

## References and Notes

(1) T. L. Hill, *J. Chem. Phys.*, **14**, 441 (1946).
(2) A. V. Kiselev and D. P. Poshkus, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 176, 428, 1438 (1963).
(3) D. P. Poshkus, *Discuss. Faraday Soc.*, **40**, 195 (1965).
(4) W. A. Steele, "The Solid Gas Interface," E. A. Flood, Ed., Marcel Dekker, New York, N.Y., 1967, Chapter 10.
(5) C. Vidal-Madjar and G. Guiochon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3110 (1971).
(6) N. N. Avgul and A. V. Kiselev, "Chemistry and Physics of Carbon," Vol. 6, P. L. Walker, Ed., New York, N.Y., 1970, p 1.
(7) W. R. Smith, "Encyclopedia of Chemical Technology," Vol. 4, 2nd ed, Interscience, New York, N.Y., 1964, pp 243–278.
(8) E. L. Pace, "The Solid Gas Interface," Vol. 1, E. A. Flood, Ed., Marcel Dekker, New York, N.Y., 1967, Chapter 4.
(9) G. I. Berezin and A. V. Kiselev, *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 161 (1966).
(10) G. I. Berezin, A. V. Kiselev, R. T. Sagatelyan, and V. A. Sinitsyn, *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 335 (1972).
(11) S. Ross, J. K. Saelens, and J. P. Olivier, *J. Phys. Chem.*, **66**, 696 (1962).
(12) R. L. Gale and R. A. Beebe, *J. Phys. Chem.*, **68**, 555 (1964).
(13) P. A. Elkington and G. Curthoys, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2321 (1969).
(14) A. V. Kiselev, "La chromatographie gaz-solide," Masson et Cie, Paris, 1969.
(15) E. V. Kalaschnikova, A. V. Kiselev, R. S. Petrova, and K. D. Shcherbakova, *Chromatographia*, **4**, 495 (1971).
(16) M. F. Gonnord, C. Vidal-Madjar, and G. Guiochon, *J. Colloid Interface Sci.*, to be published.
(17) W. A. Steele and G. D. Halsey, *J. Phys. Chem.*, **59**, 57 (1955); *J. Chem. Phys.*, **22**, 979 (1954).
(18) J. A. Barker and D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1608 (1962).
(19) N. N. Avgul, A. V. Kiselev, I. A. Lygina, and D. P. Poshkus, *Dokl. Akad Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 1196 (1959).
(20) N. N. Avgul, A. A. Isirikyan, A. V. Kiselev, I. A. Lygina, and D. P. Poshkus, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 1314 (1957).
(21) D. M. Young and A. D. Crowell, "Physical Adsorption of Gases," Butterworths, London, 1962.
(22) R. M. Barrer, *Proc. Roy. Soc.*, **161**, 476 (1937).
(23) A. V. Kiselev, D. P. Poshkus, and A. Y. Afreimovich, *Russ. J. Phys. Chem.*, **42**, 1345 (1968).
(24) C. Vidal-Madjar, L. Jacob, and G. Guiochon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3105 (1971).
(25) W. A. Steele, *Surface Sci.*, **39**, 149 (1973).
(26) D. C. Locke, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3768 (1965).
(27) D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1637 (1965).
(28) G. Blu, G. Guiochon, and L. Jacob, *Bull. Centre Rech. Pau, SNPA*, **4**, 485 (1970).
(29) G. Blu, L. Jacob, and G. Guiochon, *J. Chromatogr.*, **61**, 207 (1971).
(30) Y. Y. Huang, *J. Catal.*, **25**, 131 (1972).
(31) M. Goedert and G. Guiochon, *Anal. Chem.*, **45**, 1188 (1973).
(32) Y. V. Linnik, "Méthode des moindres carrés," Dunod, Paris, 1963, p 170.
(33) M. Goedert and G. Guiochon, *Chromatographia*, **6**, 116 (1973).
(34) N. N. Avgul, A. G. Bezus, E. S. Dobrova, and A. V. Kiselev, *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 486 (1973).
(35) G. Constabaris, J. R. Sams, and G. D. Halsey, *J. Phys. Chem.*, **65**, 367 (1961).
(36) M. Goedert and G. Guiochon, *Anal. Chem.*, **45**, 1180 (1973).
(37) S. Ross and J. P. Olivier, "On Physical Adsorption," Interscience, New York, N.Y., 1964, p 239.
(38) A. A. Isirikyan and A. V. Kiselev, *J. Phys. Chem.*, **65**, 601 (1961).
(39) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids," Wiley, New York, N.Y., 1954.
(40) R. A. Pierotti and R. E. Smallwood, *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 469 (1966).
(41) A. V. Kiselev and V. P. Dreving, "Experimental Methods of Adsorption and Chromatography," Moscow, 1973, p 186, in Russian.
(42) C. Pierce and B. Ewing, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3408 (1967).
(43) G. W. C. Kaye and T. H. Laby, "Tables of Physical and Chemical Constants," 11th ed, Longmans Green and Co, London, 1956.
(44) E. A. Guggenheim, "Thermodynamics," North Holland Publishing Co, Amsterdam, 1957, p 113.
(45) J. H. Dymond and E. B. Smith, "The Virial Coefficient of Gases," Clarendon Press, Oxford, 1969.

Annexe II-4

# Prediction of Retention Data in Gas-Solid Chromatography Methyl and Polymethylbenzenes and Naphthalenes on Graphitized Carbon Black

**Marie-France Gonnord, Claire Vidal-Madjar,** and **Georges Guiochon,** Laboratoire de Chimie Analytique Physique, Ecole Polytechnique, 17, rue Descartes, Paris 5eme, France

## Abstract

The molecular statistical theory of adsorption allows the calculation of the specific retention volume and the differential heat and entropy of adsorption.

A theoretical model of the behavior of the adsorbed molecules, specific for quasi-planar molecules, is used for the prediction of the retention data of methyl and polymethylbenzenes and naphthalenes on the homogeneous surface of graphitized thermal carbon black.

The agreement between the calculated and measured values of the specific retention volumes is very good (±10%).

It is also shown that the elution order of these compounds on graphitized carbon black can be explained only from geometrical considerations. This order is compared with that observed in GLC.

## Introduction

The problem of *a priori* calculation of retention data is a very challenging one. It is very interesting because such calculations, if reliable enough, would allow easy and quick comparison of various stationary phases and estimation with very limited or even without previous experimental measurements, of the optimum values of the column and operation parameter to carry out the complete separation of a given mixture.

Such calculations are actually possible now, in some restricted cases, which are not, however, totally unrealistic and devoid of interest to the analytical chemist. They are limited to adsorbents with very homogeneous, non-polar surfaces, such as graphitized carbon black, and to non-polar adsorbed molecules, such as hydrocarbons. Then, only the dispersion forces of adsorption are responsible for the retention process and they can be accounted for quantitatively by the statistical theory of adsorption.

To illustrate the recent advances in this field, we report hereafter the results of the calculations applied to methyl and polymethylbenzenes and naphthalenes. For the time being the problem of the internal rotation which is not yet fully solved, prevents consideration of all alkyl derivatives of these compounds, but it is hoped that a satisfactory solution will soon be achieved. Further extensions to polar compounds also seem accessible in the near future. These predicted data (specific retention volumes, adsorption coefficients, adsorption energies and entropies) are compared to experimental values measured by the conventional procedures of gas chromatography, at the very low surface coverage obtainable by that method.

## Theoretical

The calculation of adsorption coefficients at zero surface coverage can be carried out by determining first, the adsorption potential for all positions of the sorbed molecule, and then deriving the free energy of adsorption by the well-known methods of statistical thermodynamics (1-5).

When a non-polar molecule is adsorbed on a non-polar adsorbent the interaction potential can be calculated as the sum of all binary potentials derived for each atom, i, of the sorbed molecule and for each atom, j, of the adsorbent (6). The adsorption potential of an atom, i, is well described by the Lennard-Jones expression:

$$\Phi_i = -\sum_j C_{ij_1} r_{ij}^{-6} - \sum_j C_{ij_2} r_{ij}^{-8} + B_i \sum_j r_{ij}^{-12} \qquad \text{Eq. 1}$$

where $r_{ij}$ is the distance between the $j^{th}$ atom of the adsorbent lattice, (which is graphite here), and the adsorbed atom, i. The adsorbent surface will be assumed to be a 001 graphite lattice plane (4-6).

The calculations of the attraction constants, $C_{ij_1}$ and $C_{ij_2}$ of the repulsion constant, $B_i$, and of the adsorption potential, have been described previously (4). The results depend only on general physical characteristics of the atoms of the adsorbed molecule and of the adsorbent (atomic radii, polarizability, diamagnetic susceptibility).

The molecular adsorption potential is assumed to be the sum of all atomic contributions, $\phi_i$. In addition to the bond lengths and angles and to the atomic adsorption potentials, it depends only on the position of the molecule (orientation and distance over the surface). The retention volume can be easily derived from the adsorption potential, using the classical rules of statistical mechanics (4), provided a model for the behavior of the molecule in the adsorbed state is assumed.

1. Kiselev, A. V. and Poshkus, D. P., Trans. Faraday Soc. 59, 176, 428, 1438 (1963).
2. Poshkus, D. P., Disc. Farad. Soc. 40, 195 (1965).
3. W. A. Steele, "The Solid Gas Interface," E. A. Flood, ed., Marcel Dekker, New York, 1967, chapter 10.
4. Vidal-Madjar, C., Gonnord, M-F. and Guiochon, G., to be published.
5. Vidal-Madjar, C. and Guiochon, G., Bull. Soc. Chim. France, 3110 (1971).
6. Augul, N. W. and Kiselev, A. V., "Chemistry and Physics of Carbon," P. L. Walker, ed., Marcel Dekker, New York, 1970, Vol. 6, p. 1.

To take into consideration the shape of the molecules studied, we have used first-degree expansions of the adsorption potential near the equilibrium position of the adsorbed molecule on the graphite surface.

We have shown previously (4,5) that two simple models, C and D, can be derived to account for the behavior of non-polar, planar or quasi-planar molecules on a non-specific adsorbent. The corresponding potential expressions are written:

$$\Phi_C = \Phi_o + \tfrac{1}{2}\Phi_z''^{\circ}_2(z - z_o)^2 + \tfrac{1}{2}\Phi_\theta''^{\circ}_2 \sin^2\theta \qquad \text{Eq. 2}$$

and:

$$\Phi_D = \Phi_o + \tfrac{1}{2}\Phi_z''^{\circ}_2(z - z_o)^2 + \tfrac{1}{2}\Phi_\theta''^{\circ}_2 \sin^2\theta + V_o\sin^2\psi \qquad \text{Eq. 3}$$

$\theta$ and $\psi$ are the classical eulerian angles of the molecule, referred to the system OXYZ of its axis of inertia, the system xyz referring to the adsorbent surface. $z_o$ is the distance of the molecular mass-center to the plane 001 of the graphite lattice passing through the centers of the surface carbon atoms.

In both models the mass-center of the molecule is moving with a harmonic vibration, perpendicular to the adsorbent surface, while the movements of the molecule parallel to this surface remain free. The average position of the molecular plane is parallel to the adsorbent surface and the molecule oscillates with harmonic movements around the two main axes of inertia which are in the adsorbent plane. The two models differ with respect to the molecular movement around the third axis of inertia, which is perpendicular to the molecular plane.

In the model C, the rotation around this axis is free, while in the model D this rotation is hindered. The value of the potential barrier, $V_o$, is then taken as the difference between the potential energies at the equilibrium distance when one of the main axes of inertia located in the molecular plane is perpendicular to the adsorbent surface.

Finally, in both cases, the methyl groups rotate freely around the C-C bond. The calculations have been carried out on a computer for benzene, toluene and all polymethylbenzenes, naphthalene, dimethyl and trimethylnaphthalenes. The results are reported in Tables I-IV.

## Experimental

The gas chromatographic measurements were made using equipment built in our laboratory incorporating a flame ionization detector. A splitting system allows injection of samples smaller than 0.1 $\mu$g, the surface coverage then being less than $10^{-3}$ under the operating conditions (4).

The classical columns are made of stainless steel tubing (2 meters long, 2 mm i.d.), packed with graphitized carbon black, Sterling® MTG, kindly supplied by Dr. W. Smith (Cabot, Boston, MA). The sieve frac-

Table I. Comparison between experimental and theoretical results (model C) for the retention volume, differential adsorption heat and entropy for benzene and methylsubstituted benzenes on graphitized carbon black.

| Compound | t (°C) | Model | $\text{Log}_{10} U_A$ ($cm^3/m^2$) | $q_d$ (kcal/mole) | Exp $-\overline{\Delta S}$ (cal/mole/°) |
|---|---|---|---|---|---|
| Benzene | 100 | C | .301 | 9.62 | 24.43 |
| | | Exp | .304 | 9.1 | 22.94 |
| Toluene | 150 | C | .178 | 11.07 | 25.36 |
| | | Exp | .305 | 10.6 | 23.72 |
| m-xylene | 190 | C | .293 | 12.60 | 26.06 |
| | | Exp | .384 | 11.5 | 22.99 |
| o-xylene | 190 | C | .274 | 12.60 | 25.96 |
| | | Exp | .437 | 11.3 | 23.52 |
| p-xylene | 190 | C | .311 | 12.66 | 25.92 |
| | | Exp | .450 | 11.9 | 23.55 |
| 1,3,5 TMB | 240 | C | .301 | 14.36 | 26.62 |
| | | Exp | .251 | 14.1 | 26.25 |
| 1,2,4 TMB | 240 | C | .343 | 14.36 | 26.42 |
| | | Exp | .343 | 14.3 | 26.21 |
| 1,2,3 TMB | 240 | C | .355 | 14.36 | 26.37 |
| | | Exp | .381 | 14.1 | 25.72 |
| 1,2,3,5 TeMB | 280 | C | .497 | 16.12 | 26.88 |
| | | Exp | .335 | 14.9 | 25.49 |
| 1,2,4,5 TeMB | 280 | C | .509 | 16.12 | 26.83 |
| | | Exp | .366 | 15.5 | 26.37 |
| 1,2,3,4 TeMB | 280 | C | .523 | 16.12 | 26.70 |
| | | Exp | .410 | 15.7 | 26.42 |

able II. Comparison between experimental and heoretical results (D model) for the retention volme, differential adsorption heat and entropy for aphthalene and methylsubstituted naphthalenes n graphitized carbon black at 280°C.
DMN = dimethylnaphthalene
TMN = trimethylnaphthalene

| | Model | $\text{Log}_{10} U_A$ ($cm^3/m^2$) | $q_d$ (kcal/mole) | $-\overline{\Delta S}$ (cal/mole/°) |
|---|---|---|---|---|
| Naphthalene | Exp. | .296 | 14.8 | 25.46 |
| | D | .254 | 14.48 | 25.02 |
| Me Napht. | Exp. | .735 | 15.8 | 25.29 |
| | D | .667 | 16.15 | 26.16 |
| Me Napht. | Exp. | .781 | 16.0 | 25.29 |
| | D | .737 | 16.15 | 25.83 |
| ,8 DMN | Exp. | 1.263 | 18.4 | 27.49 |
| | D | 1.233 | 17.74 | 26.44 |
| ,5 DMN | Exp. | 1.271 | 18.4 | 27.51 |
| | D | 1.261 | 17.74 | 26.31 |
| ,4 DMN | Exp. | 1.281 | 18.1 | 26.85 |
| | D | 1.262 | 17.74 | 26.31 |
| ,3 DMN | Exp. | 1.298 | 18.4 | 27.41 |
| | D | 1.293 | 17.74 | 26.17 |
| ,6 DMN | Exp. | 1.327 | 18.0 | 26.48 |
| | D | 1.337 | 17.74 | 25.97 |
| ,2 DMN | Exp. | 1.344 | 18.6 | 27.48 |
| | D | 1.341 | 17.74 | 25.95 |
| ,6 DMN | Exp. | 1.367 | 18.5 | 27.23 |
| | D | 1.396 | 17.74 | 25.70 |
| ,3 DMN | Exp. | 1.386 | 18.3 | 26.76 |
| | D | 1.392 | 17.74 | 25.71 |
| 1,3,7 TMN | Exp. | 1.780 | 20.5 | 28.85 |
| | D | 1.724 | 19.03 | 26.52 |
| 2,3,5 TMN | Exp. | 1.815 | 20.6 | 28.87 |
| | D | 1.759 | 19.03 | 26.37 |
| 2,3,6 TMN | Exp. | 1.848 | 20.7 | 29.04 |
| | D | 1.851 | 19.03 | 25.95 |

tion used is 160-200 $\mu$, the amount of adsorbent packed is 2.4 g and the specific surface area measured by the B.E.T. method is 8.4 $m^2/g$.

The porous layer open-tube columns used are prepared as described in a previous paper (7). The glass capillary tubes, 10 m long, 0.4 mm i.d., are coated with a layer of Sterling® MTG with an average thickness of 1.7 $\mu$.

Carrier gas is helium in both cases. Oxygen is eliminated by flowing the gas through a zirconium bed, heated at 600°C, and through a carbon black precolumn placed in the same oven as the column.

The error of measurements of retention volumes is about 1% (r.s.d.) on a given column; the reproducibility of retention volumes from column to column is about ± 10% (r.s.d. ~ 5%).

Figures 1 and 2 show chromatograms of benzene and methylsubstituted benzenes and of naphthalene and methylsubstituted naphthalenes carried out on a 10 meter long capillary column, coated with Sterling® MTG. The specific retention volumes, adsorption heats and entropies are reported in Tables I and II.

Table III. Comparison of the calculated (D model) and measured relative retention of methylsubstituted naphthalene at 280°C. The reference is naphthalene.

| | Boiling point (°C) | Experimental relative retention | Calculated relative retention |
|---|---|---|---|
| Naphthalene | 218 | 1.00 | 1.00 |
| 1 Me Naphthalene | 245 | 2.75 | 2.59 |
| 2 Me Naphthalene | 241 | 3.06 | 3.04 |
| 1,8 DMN | 265 | 9.27 | 9.53 |
| 1,5 DMN | 265 | 9.44 | 10.16 |
| 1,4 DMN | 268 | 9.66 | 10.19 |
| 1,3 DMN | 263 | 10.05 | 10.94 |
| 1,6 DMN | 263 | 10.74 | 12.11 |
| 1,2 DMN | 266 | 11.17 | 12.22 |
| 2,6 DMN | 262 | 11.78 | 13.87 |
| 2,3 DMN | 268 | 12.30 | 13.74 |
| 1,3,7 TMN | | 30.48 | 29.51 |
| 2,3,5 TMN | | 33.04 | 31.99 |
| 2,3,6 TMN | | 35.65 | 39.54 |

Table IV. Predicted retention data for polymethyl naphthalenes

| | $\text{Log}_{10} U_A$ ($cm^3/m^2$) | $-q_d$ (kcal/mole) | $-\Delta S$ (cal/mole/°K) | Retention relative to 1,3,7 TMN |
|---|---|---|---|---|
| 1,2,3 TMN | 1.909 | 19.43 | 26.41 | 1.53 |
| 1,2,4 TMN | 1.840 | 19.43 | 26.72 | 1.31 |
| 1,2,5 TMN | 1.900 | 19.43 | 26.45 | 1.50 |
| 1,2,6 TMN | 2.120 | 19.43 | 25.44 | 2.49 |
| 1,2,7 TMN | 2.083 | 19.43 | 25.61 | 2.28 |
| 1,2,8 TMN | 1.974 | 19.43 | 26.11 | 1.78 |
| 1,3,5 TMN | 2.004 | 19.43 | 25.97 | 1.91 |
| 1,3,6 TMN | 1.903 | 19.43 | 26.43 | 1.51 |
| 1,3,8 TMN | 2.022 | 19.43 | 25.89 | 1.99 |
| 1,4,5 TMN | 1.928 | 19.43 | 26.35 | 1.60 |
| 1,4,6 TMN | 2.002 | 19.43 | 25.98 | 1.90 |
| 1,7 DMN | 1.309 | 17.74 | 26.09 | 0.39 |
| 2,7 DMN | 1.420 | 17.74 | 25.59 | 0.50 |

7. Vidal-Madjar, C., Ganansia, J. and Guiochon, G., "Gas Chromatography 1970," R. Stock, ed., The Institute of Petroleum, London, 1971, p. 20.

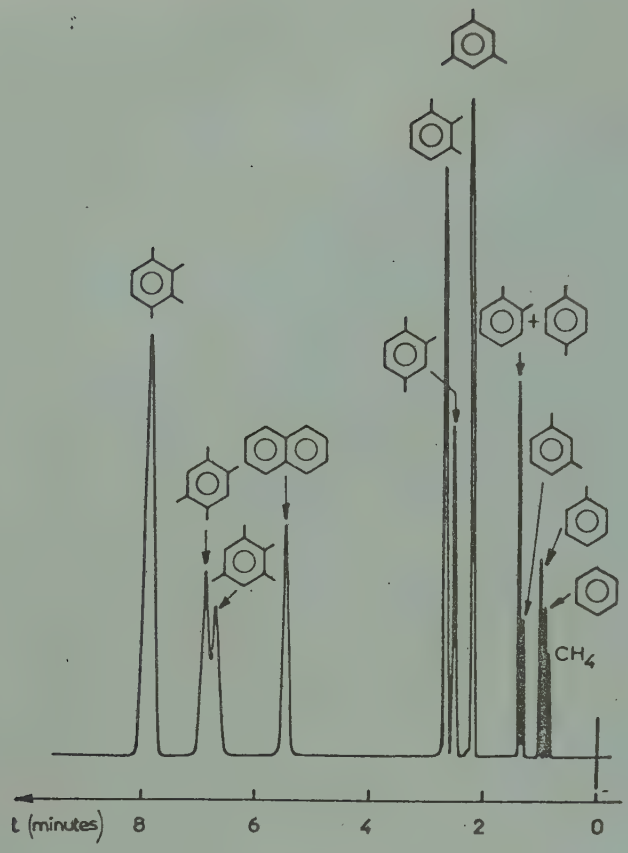



Figure 1. Chromatogram showing the separation of benzene, toluene, xylenes, tri- and tetramethylbenzenes on a capillary column coated with graphitized carbon black. Column length: 10 m, carrier gas: helium, pressure drop: 0.5 atm, temperature 208°C.

## Results and Discussion

For benzene and polymethylbenzenes the potential barrier, $V_o$, is zero or very small (0.2 to 0.3 kcal/mole), so the calculations for these molecules have been made using the model C.

The results obtained with this model show good agreement with experimental data for methylsubstituted benzenes on graphitized carbon black (cf. Table I). The relative retention order is well predicted by the theory as illustrated by Figure 3 where solid lines give the variation of the calculated retention volumes with temperatures, and dotted lines report the experimental results. We should note also that the predicted elution order of para- and ortho-xylenes which could not be resolved on the too short capillary column used in this work (cf. Figure 1) is the same as the one obtained by Goretti et al. (8) using a longer capillary column packed with the same adsorbent.

With methylsubstituted naphthalenes the experimental data are well predicted using model D instead, as shown by the results given in Tables II and III. This is due to the geometrical configuration of these molecules. The potential barrier, $V_o$, hindering rotation around the main axis of inertia of the molecules of the naphthalene series perpendicular to its plane is 2.0 kcal/mole for all the molecules studied, whereas it was negligible for benzene derivatives. Therefore, this model has been used instead of model C for all further

8. Goretti, G., Liberti, A. and Nota, G., "Gas Chromatography 1968," C. L. A. Harbourn, ed., The Institute of Petroleum, London, 1969, p. 22.

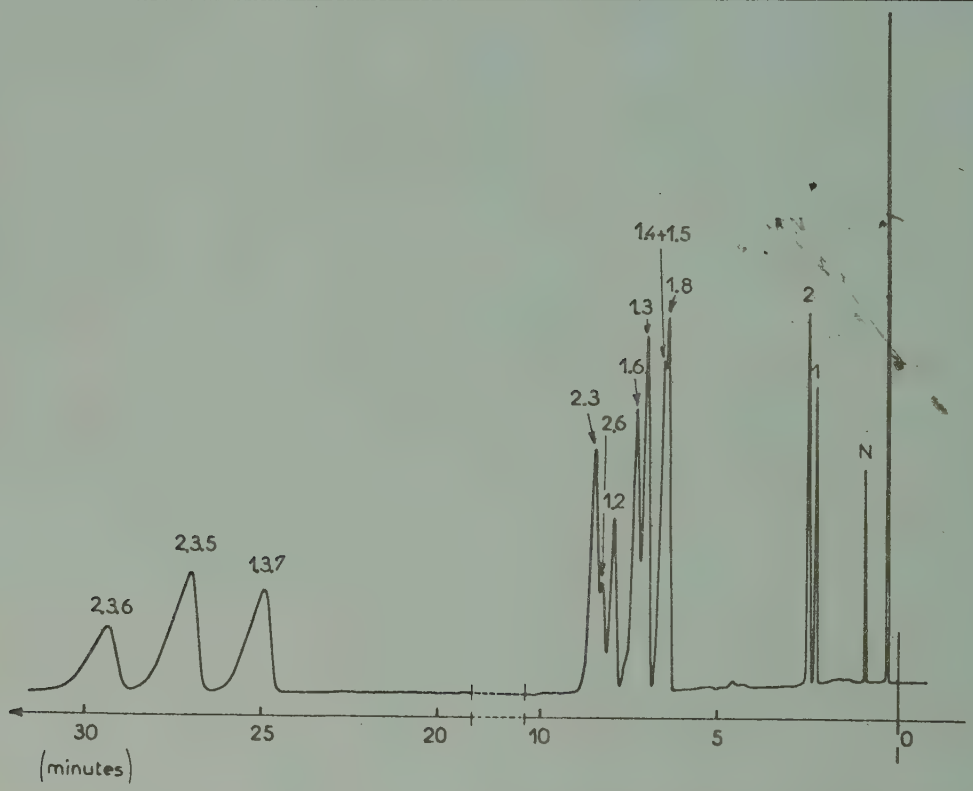



Figure 2. Chromatogram showing the separation of naphthalene, 1- and 2-methylnaphthalenes, di- and trimethylnaphthalenes on a capillary column coated with graphitized carbon black. Column length: 10 m, carrier gas: helium, pressure drop: 0.9 atm, temperature: 235°C.

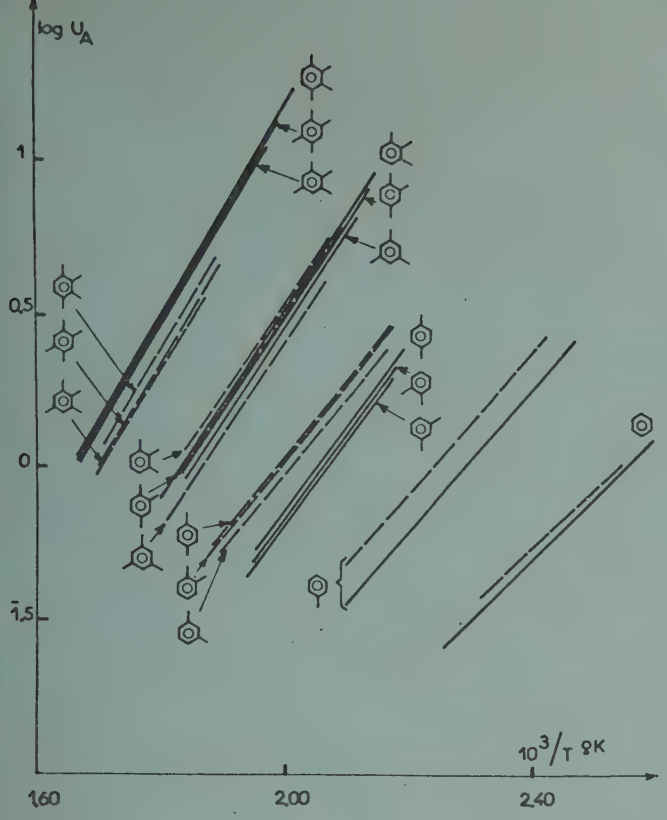



Figure 3. Variation of the retention volumes as a function of temperature. Comparison between values calculated according to model C (solid lines) and experimental results (dotted lines) for the adsorption of benzene (1), toluene (2), m- (3), ϕ- (4), p- (5), xylenes, 1,3,5- (6), 1,2,4- (7), 1,2,3- (8), trimethylbenzenes, 1,2,3,5- (9), 1,2,4,5- (10) and 1,2,3,4- (11), tetramethylbenzenes on graphitized carbon black. Decimal logarithm of specific retention volume ($cm^3/m^2$) vs inverse of absolute temperature.

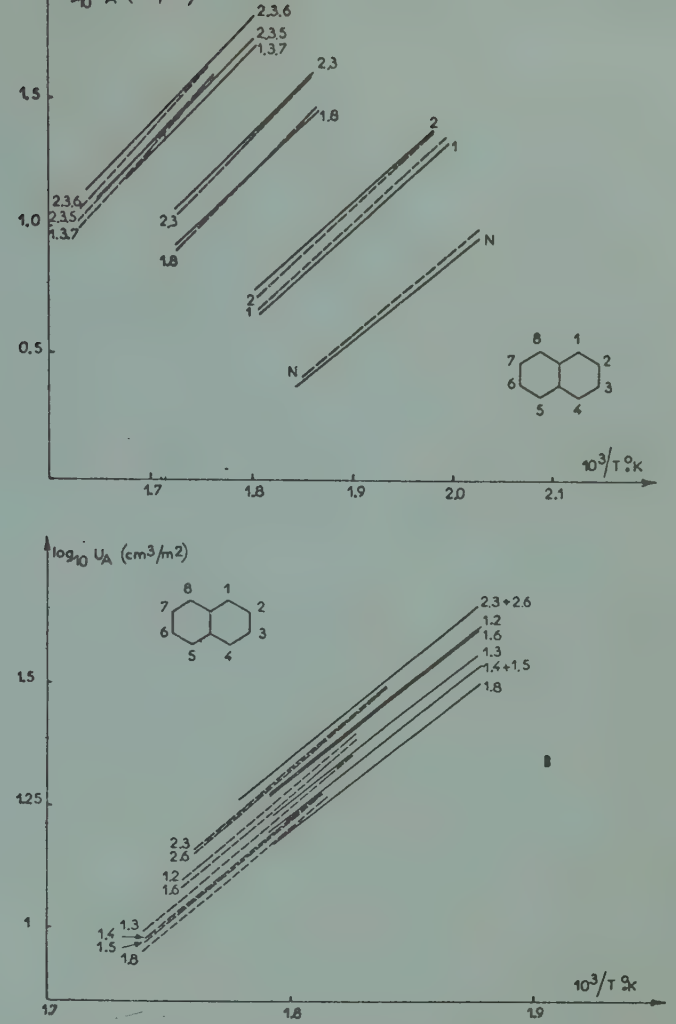



Figure 4. Variation of the retention volume as a function of temperature: comparison between values calculated according to model D (solid lines) and experimental results (dotted lines) for the adsorption of a) naphthalene, 1- and 2-methylnaphthalenes, 1,8 and 2,3 dimethylnaphthalenes, 1,3,7-, 2,3,5- and 2,3,6-trimethylnaphthalenes. b) 1,8-, 1,5-, 1,4-, 1,3-, 1,6-, 1,2-, 2,6-, 2,3-dimethylnaphthalenes on graphitized carbon black.

calculations. Table I compares the experimental data (retention volume, $U_A$, differential adsorption heat $q_d$ and differential adsorption entropy $\Delta S$) with the values calculated using model D.

Figures 4a and 4b show plots of log $U_A$ versus 1/T for naphthalene, méthylnaphthalenes, dimethylnaphthalenes and some trimethylnaphthalenes. The solid lines are derived from data calculated using model D and the dotted lines from the experimental results. These figures show that the calculated values of the retention volume are predicted with fairly good accuracy. From Table I it can be derived that the average value of the ratio of the predicted to the measured specific retention volume for the 14 hydrocarbons is 1.000. This proves that the experimental results are not biased by an important error of measurement of the specific surface area or the amount of adsorbent packed in the column. The standard deviation is 7.4%. For only three compounds does the discrepancy exceed 10%: 2,6 dimethylnaphthalene (10%), 1,3,7 and 2,3,5 trimethylnaphthalene (14%). Table III shows that the retention of methylsubstituted naphthalenes relative to naphthalene is also predicted with a very good approximation when model D is used. The agreement between the experimental and calculated values of relative retention is generally better than ± 5%. It is not much better than for the absolute retention data, however, since the discrepancy for naphthalene is only 2%. This stems from the error made in the estimation of the total surface of the adsorbent used to pack the column.

The theory predicts very difficult separation only for the following pairs: 1,4 and 1,5-dimethylbenzenes; 1,2 and 1,6-dimethylnaphthalenes, and 2,3 and 2,6-dimethylnaphthalenes. The first pair of compounds could not be resolved with a 10,000-plate column while a slight resolution has been observed for the other two pairs (cf. Figure 2).

It is interesting to compare these results with those usually obtained by GLC.

Halász and Horvath (9) have already compared re-

9. Halász I. and Horvath, C., Anal. Chem. 36, 2226 (1964).

tention of toluene, ethylbenzene and the three xylenes relative to benzene on graphitized carbon black and on different liquid phases. The retention order of the three xylenes in GLC (para, meta, ortho) is different from the one observed here (meta, ortho, para). In GLC, para- and meta-xylenes are difficult to resolve but are well separated from ortho-xylene. This elution order is completely different on graphitized carbon black; para- and ortho-xylenes are eluted almost together, after meta-xylene.

In GLC, the elution order of the methylsubstituted benzenes is determined according to their increasing boiling points (see for instance Baumann and Csicsery (10). Therefore, 1,2,4,5-tetramethylbenzene is eluted before 1,2,3,5-tetramethylbenzene in GLC. The reverse order is observed on graphitized carbon black (cf. Figure 1).

For the methylsubstituted naphthalenes, the retention order in GLC also follows that of their increasing boiling points on most liquid phases, at least as long as strong complexation effects are not taking place. Mostecky et al. (11) have compared the elution order of the methylnaphthalenes and various dimethylnaphthalenes relative to naphthalene on different stationary phases. 2-methylnaphthalene is eluted before 1-methylnaphthalene in GLC, whereas it is eluted after it on graphitized carbon black (cf. Figure 2) or on calcium chloride (12). 1,8-dimethylnaphthalene is the last of the ten dimethylnaphthalene isomers to be eluted in GLC, and 2,6-dimethylnaphthalene is the first one. Conversely, on graphitized carbon black 1,8-dimethylnaphthalene has the shortest retention time and 2,6-dimethylnaphthalene is eluted just before 2,3-dimethylnaphthalene, which is the last one. Numerous other inversions are observed by comparing the first two columns of Table III.

This work shows that the retention order of the aromatic compounds studied here can only be explained from geometrical considerations, and that the moments of inertia of the molecules and the hindrance of free rotation around the axis perpendicular to their plane are the controlling factors of their adsorption entropy and their specific retention volume. Similar conclusions have been obtained in the study of the separation of phenanthrene and anthracene (5). In this case also, model D gives excellent results and explains their easy separation on graphitized carbon black.

In view of the good agreement between experimental and theoretical results, the calculated retention volumes, adsorption heats and entropies, as well as relative retentions of the dimethyl and trimethylnaphthalenes, which have not been obtained for experimental measurements, are given in Table IV.

## Conclusion

It has been demonstrated that the two simple models designed to account for the behavior of quasi-planar molecules in the adsorbed state can be used to correctly predict the retention of aromatic molecules on graphitized carbon black. The choice of the convenient model depends on the shape of the adsorbed molecule. The agreement between experimental and predicted retention volumes is almost always better than ± 10%.

More generally, the results reported here confirm the reliability of the molecular theory of adsorption applied to the calculation of retention volumes in gas solid chromatography, at least on graphitized carbon black. This statistical method takes into account only the geometrical structure of the adsorbed molecule and of the adsorbent and their general physical properties, polarizability and diamagnetic susceptibility.

Finally, this work again illustrates how graphitized carbon black can be of great help in analytical chemistry, for the relative retentions are different from those observed in GLC and can be predicted from geometrical considerations. ■


10. Baumann, F. and Csicsery, S. M., J. Chromatog. **26**, 262 (1967).
11. Mostecky, J., Popl, M. and Kriz, K., Anal. Chem. **42**, 1132 (1970).
12. Sauerland, H. D. and Zander, M., Erdoel Kohle **19**, 502 (1966).

# CHAPITRE III

## ETUDE DES INTERACTIONS ADSORBAT-ADSORBAT LORS DE L'ADSORPTION DU BENZENE ET DU CYCLOHEXANE SUR NOIR DE CARBONE GRAPHITISE

# CHAPITRE III

## ETUDE DES INTERACTIONS ADSORBAT-ADSORBAT LORS DE L'ADSORPTION DU BENZENE ET DU CYCLOHEXANE SUR NOIR DE CARBONE GRAPHITISE

Résumé : Nous présentons une méthode nouvelle de détermination d'isotherme gaz-solide par chromatographie : la méthode échelon-impulsion. Cette méthode est éprouvée en comparant ses performances à celles des méthodes déjà existantes, méthodes statiques surtout. Dans ce but, nous avons choisi l'équation de Van der Waals, dont les paramètres sont publiés dans la bibliographie pour décrire l'isotherme et mettre au point la méthode numérique d'exploitation des résultats expérimentaux, bien que cette équation ne conduise pas à des valeurs très significatives de ses paramètres dans le cas du système benzène-graphite. Nous avons donc étudié l'opportunité des différentes équations d'isothermes gaz-solide en les appliquant à deux systèmes: l'un à interactions latérales faibles (système benzène-graphite), l'autre à interactions latérales fortes (système cyclohexane-graphite). Il est plus facile de choisir un modèle d'adsorption dans ce dernier cas. L'étude moléculaire statistique des interactions latérales nous a aidés dans le choix du processus d'adsorption et conclut en faveur d'un processus polymoléculaire.

## III.1 - INTRODUCTION

L'étude des isothermes d'adsorption a soulevé plusieurs problèmes : un problème expérimental d'abord, puisque la méthode que nous avions choisi d'utiliser , la méthode échelon-impulsion avait été développée dans notre laboratoire pour la chromatographie gaz-liquide et qu'il nous a fallu construire un appareil adapté à la chromatographie gaz-solide. Un problème mathématique, ensuite, car cette méthode si elle est très rapide et permet un gain de temps appréciable pour la détermination des isothermes par rapport aux méthodes habituelles, requiert un outil mathématique complexe en cela qu'elle ne donne pas accès directement à l'isotherme mais à sa dérivée ce qui nécessite de connaître une forme paramétrée de l'équation d'isotherme et d'en optimiser les paramètres. Ce problème a été résolu en utilisant un programme déjà existant composé de quatre procédures d'optimisation en cascade ce qui permettait , en cas de non convergence d'une méthode, d'avoir recours à trois autres méthodes et d'obtenir le résultat attendu avec une précision remarquable; un problème théorique enfin puisque le choix de l'équation mathématique décrivant l'isotherme ne pouvait être aveugle et que nous avons essayé de choisir l'équation la plus adaptée au problème posé. Afin de bien comprendre le phénomène d'adsorption nous avons testé toutes les équations d'isothermes communément introduites dans la bibliographie et nous avons essayé de donner une signification physique à leurs paramètres en les reliant au calcul des interactions adsorbat-adsorbat par la méthode moléculaire statistique.

## III..2 - LA METHODE ECHELON-IMPULSION

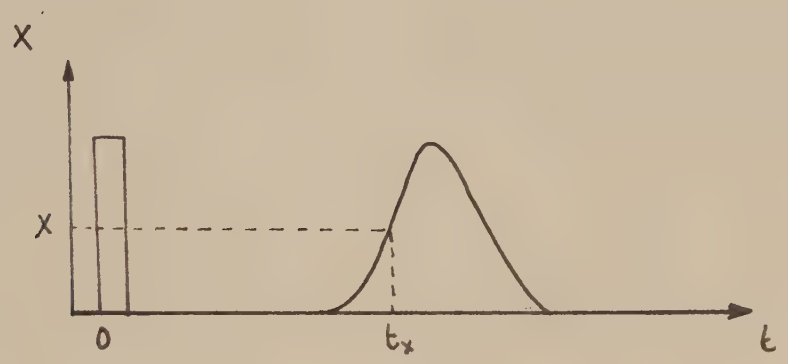
Les méthodes chromatographiques de détermination d'isothermes ont toutes à l'origine l'étude de la propagation d'un signal dans une colonne chromatographique; ce qui les différencie est la forme du signal injecté dans la colonne, et leurs performances dépendent

surtout de la façon dont est décrite la propagation de ce signal.

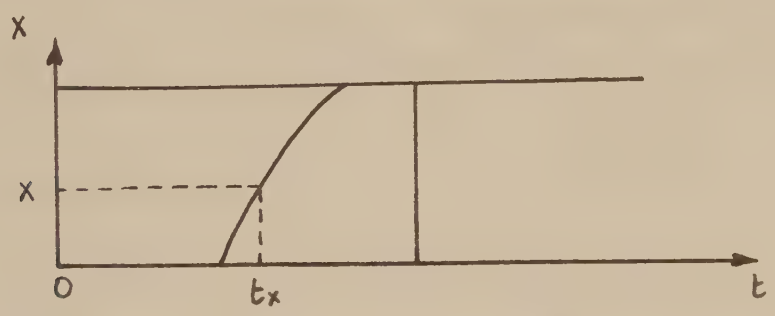
III.2.1. Technique de détermination d'isothermes :

La comparaison des différentes techniques de détermination d'un équilibre isotherme a fait l'objet d'une publication récente de Huber et Gerritze[1]. Par chromatographie, ces techniques sont au nombre de trois :

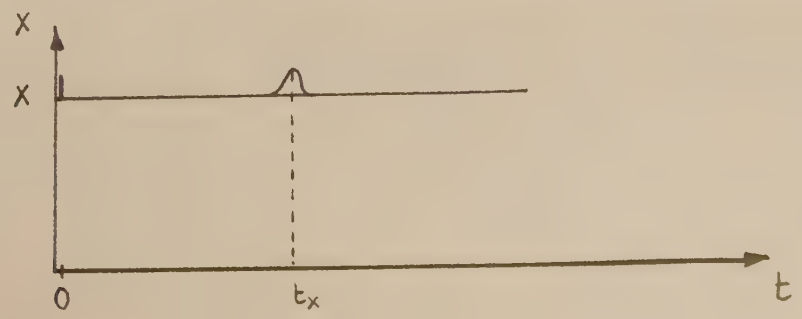
- la méthode d'élution : on injecte le soluté dans le gaz vecteur sous forme d'impulsion de Dirac de façon que le temps d'injection soit négligeable devant le temps de rétention du pic dans la colonne




- la méthode frontale : on injecte un échelon de concentration constante de soluté et on attend que le "front" ainsi réalisé sorte de la colonne avant de cesser l'injection




- la méthode échelon-impulsion : après avoir établi un état stationnaire dans la colonne en y envoyant un échelon de concentration, on injecte une petite impulsion, suffisamment faible par rapport à l'échelon pour que l'on puisse la considérer comme une perturbation.



L'information fournie par le chromatogramme est le temps de séjour $t_X$ d'une fraction molaire X dans la colonne. Dans la méthode échelon-impulsion, $t_X$ est le temps de rétention du pic associé à l'impulsion.

Glueckauf[2] a, le premier, montré que les méthodes dynamiques d'élution et frontale pouvaient permettre de déterminer les isothermes gaz-liquide. Certains auteurs[3,4,5,6] ont essayé de transposer ce travail aux équilibres gaz-solide avec succès mais de nombreuses approximations ont été faites en particulier l'effet de perte de charge dans la colonne a été négligé.

De ces travaux, il ressort que la méthode d'élution requiert un outil mathématique très complexe en cela qu'il faut diviser le pic chromatographique en tenant compte de zones de discontinuité. Une étude approfondie de la propagation d'un signal chromatographique a été menée par Jacob[7]. La méthode frontale est plus simple, mathématiquement, que la méthode d'élution mais elle demande d'équiper le chromatographe d'un système d'injection continue alors que la méthode d'élution se contente d'un chromatographe analytique ordinaire. En résumé les méthodes chromatographiques de mesure d'isothermes sont plus délicates à utiliser que les méthodes statiques mais elles présentent sur ces dernières un avantage non négligeable : leur précision reste constante même aux faibles fractions molaires, ce qui n'est pas le cas des méthodes statiques.

La méthode échelon-impulsion est la seule méthode actuelle susceptible de fournir un instrument de mesure des isothermes gaz-solide et gaz-liquide à la fois rapide et précis et capable de compléter les méthodes statiques usuelles. Son principe a été énoncé depuis longtemps[8,9] mais son développement a été retardé par l'absence d'un support théorique valable et aussi par les difficultés expérimentales qu'elle présente. Les travaux de Valentin et Guiochon[10,11] ont marqué une étape fondamentale pour la méthode échelon-impulsion qui est alors devenue une méthode complète possédant désormais un appareil original et un modèle chromatographique complet.

III.2.2. Principe de la méthode échelon-impulsion :

Le principe de la méthode échelon impulsion est d'abord d'équilibrer la colonne avec un mélange de concentration connue et ajustable d'un gaz porteur inerte et d'un soluté à étudier A. Quand la composition de la phase gazeuse est la même à l'entrée et à la sortie de la colonne, l'état stationnaire est atteint et une petite injection du soluté A est faite. Le temps de rétention de cette injection est directement lié au coefficient de partage entre la phase mobile et la phase stationnaire qui est dans notre cas du noir de carbone graphitisé. Ce coefficient de partage est lui même fonction de la concentration en soluté A de la phase gazeuse, le temps de rétention $t_x$ est donc relié à l'isotherme. Valentin et Guiochon[10] ont décrit une méthode de résolution des équations théoriques qui tient compte de différents effets se produisant dans la colonne chromatographique et provoquant la rétention et la déformation du pic injecté : ce sont les effets de sorption qui traduisent l'influence des transferts de matière sur l'hydrodynamique, d'isotherme qui décrivent la variation du coefficient de partage avec la concentration de diffusion.

La résolution du système différentiel écrit par Valentin[8] par la méthode des caractéristiques prend en compte la perte de charge dans la colonne qui a longtemps été négliglée.

III.2.3. Appareillage :

Le problème principal de l'appareillage a été de générer un échelon stable du soluté à étudier. Valentin et Guiochon[10,11] ont résolu ce problème en utilisant une cellule de diffusion et en étalonnant le détecteur, un catharomètre, à l'aide d'une pompe LABOTRON délivrant un débit constant très stable de soluté compris entre 0.375 ml/heure et 5 ml/heure.
Nous avons essayé d'utiliser directement cette pompe pour générer l'échelon. Le point de confluence du gaz vecteur et du liquide soluté a été réalisé en modifiant une vanne NUPRO en angle en une

vanne en croix. Le débit gazeux est suffisant pour que tout le liquide soluté fourni par la pompe soit vaporisé et ce système permet un excellent contact entre gaz et liquide.

Les résultats ainsi obtenus n'étant pas suffisants, nous avons remplacé tous les tubes en plastique de la pompe Labotron par des tubes en acier inoxydable, non dilatables et non adsorbants. En outre les réservoirs et les circuits de liquide ont été thermostatés par des manchons de verre dans lesquels circulait de l'eau à température constante fournie par un bain thermostaté Haacke. Le mélange gaz porteur-soluté était ensuite porté à la température de la colonne par circulation dans un serpentin plongé dans le bain thermostaté où se trouvait la colonne. A ce prix, nous avons obtenu un échelon de même qualité que celui fourni par une cellule de diffusion mais dont on connait directement la fraction molaire en faisant un bilan de matière.

Nous avons placé la colonne dans un bain thermostaté HAACKE (1/3 d'eau, 2/3 éthylène-glycol) régulé à 0.002°C. La température en était mesurée par un thermomètre à quartz Hewlett-Packard.

Le détecteur, un catharomètre Carlo Erba a été placé dans un four régulé à 1°C dans lequel étaient situés tous les circuits gazeux de l'appareil, ceci afin d'éviter les condensations de soluté qui pouvaient engorger l'appareil. La température de ce four est très voisine de la température du bain où est placée la colonne.

Nous avons, pour des raisons de commodité, prévu un système de vannes automatiques permettant de connecter à un débitmètre à bulle de savon chacune des différentes sorties gazeuses et de relier les autres sorties à un collecteur évitant au gaz de polluer l'atmosphère du laboratoire. Dans ce même souci, nous avons condensé les vapeurs en amont du débitmètre ainsi seul le débit de gaz porteur est mesuré. La mesure est faite par un dispositif électronique, une horloge de période 1/50 seconde, permettant de mesurer le temps séparant l'extinction de deux cellules photoélectriques définissant un volume v étalonné du débitmètre.

La pression à l'entrée de la colonne est mesurée par un manomètre à mercure, le niveau de mercure étant lu à l'aide d'un cathétomètre avec une précision de $\pm$ 0.05 mmHg. Ce manomètre peut être isolé du circuit gazeux par une vanne Nupro ce qui empêche toute condensation de soluté et toute pollution du mercure.
Les temps de rétention sont mesurés à $\pm$ 0.2 sec. près à l'aide d'un chronomètre. Une acquisition par couplage avec un miniordinateur ou un microprocesseur permettrait un gain de précision.
Un schéma de l'appareil est présenté sur la Figure III.1.

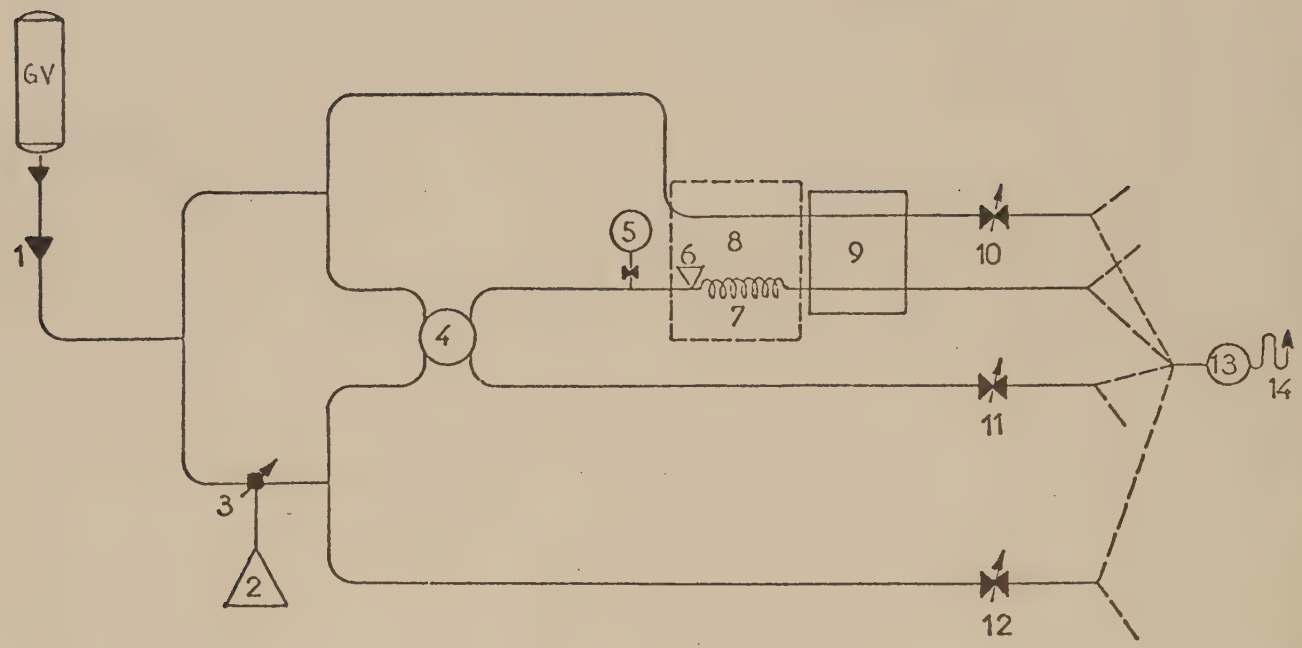
Nous avons ainsi réalisé un appareil de mesure des isothermes par la méthode échelon-impulsion, souple et rapide, chacune des lectures des paramètres expérimentaux étant simple et précise et l'échelon très stable étant fourni par une méthode simple permettant l'étalonnage direct du détecteur.

## III.3. OUTIL MATHEMATIQUE

### III.3.1. Principe de calcul:

Les données expérimentales sont des couples de nombres donnant la fraction molaire X du soluté dans la phase gazeuse, représentée par la hauteur de l'échelon, et le temps de rétention de l'impulsion.
Nous avons adopté le modèle chromatographique de Valentin et Guiochon[10,11] dont nous avons vu qu'il est actuellement le plus élaboré. Ce modèle conduit à un système différentiel s'appuyant sur des équations de bilan de masse dans la colonne, qui peut être résolu par la méthode des caractéristiques si l'on considère l'impulsion comme une perturbation de l'échelon. En chromatographie gaz-solide, cette résolution conduit à une grandeur théorique que nous appellerons la rétention qui dépend de la fraction molaire X et de la dérivée de l'isotherme

$$R_A^T(X) = \int_1^P \frac{d\alpha}{d Y_A} \frac{3p^2\, dp}{P^3 - 1} \qquad \text{(III.1)}$$




1) Régulateur de pression Negretti Zambra
2) Pompe d'injection
3) Vanne nupro en croix
4) Vanne de commutation (Echelon/Impulsion)
5) Manomètre à mercure
6) Injecteur
7) Colonne
8) Bain thermostaté Haacke
9) Catharomètre
10) }
11) } Vanne nupro pour la régulation des débits
12) }
13) Piège à carboglace
14) Débitmètre

FIGURE III-1

Schéma du chromatographe utilisé pour les mesures échelon-impulsion

$\alpha$ étant le nombre de moles adsorbées par unité de surface,

$Y_A = \frac{\pi^{X_A}}{\pi^{\circ}_A}$ l'activité du soluté dans la phase gazeuse, $\pi$ est la pression locale totale relative, $\pi^{\circ}$ la pression de vapeur saturante du soluté et P le rapport de la pression d'entrée, $\pi_e$, dans la colonne à la pression de sortie, $\pi_S$

A partir des résultats expérimentaux ($t_X$, X , T), T représentant la température, on peut calculer la rétention expérimentale :

$$R^E(X_A) = (t_{X_A} - t_M) \frac{1}{1 - X_A} \cdot \frac{\pi^{\circ}_A \; j_2^3}{RT} \cdot \frac{Q}{S.m_s} \qquad \text{(III-2)}$$

$t_M$ est le temps de passage dans la colonne d'un gaz non retenu,
$j_2^3$ le facteur de James et Martin

$$j_2^3 = \frac{2}{3} \; \frac{P^3 - 1}{P^2 - 1} \qquad \text{(III-3)}$$

Q est le débit de gaz porteur à la sortie de la colonne, S la surface spécifique de l'adsorbant et $m_s$ sa masse.
Les hypothèses introduites par le modèle sont :
- que la phase gazeuse est idéale
- que le gaz porteur n'est pas adsorbé

Ces deux hypothèses sont vérifiées si l'on utilise l'hélium comme gaz porteur et si les pressions partielles de soluté sont assez faibles. L'erreur faite alors est inférieure aux erreurs expérimentales. Nous avons vu que la méthode des caractéristiques imposait que l'impulsion ne soit qu'une perturbation de l'échelon. Pratiquement, cette condition est satisfaite si le rapport échelon/impulsion est supérieur à 20, ce qui a toujours été réalisé au cours de nos expériences.
Nous cherchons donc à résoudre l'équation :

$$R^E(X) = R^T(X) \qquad \text{(III-4)}$$

Ce qui ne peut se faire que pour autant que l'on connaît $\frac{d\alpha}{dY}$ ou l'équation isotherme.

Le problème se ramène donc à l'optimisation d'une équation isotherme sous forme paramétrée.

La plupart des équations d'isothermes sont données sous la forme :

$$\Gamma_A = f(\theta) \qquad \text{(III-5)}$$

$\theta$ , le taux de couverture de la surface étant lié au nombre de moles par unité de surface par la relation :

$$\theta = \frac{\alpha}{\alpha_o} = \frac{\sigma_o}{\sigma} = N \alpha \sigma_o \qquad \text{(III-6)}$$

$\sigma$ étant l'aire correspondant à une molécule adsorbée, l'indice o signifiant les quantités atteintes lorsque la première couche est saturée ( $\theta = 1$).

On peut expliciter l'équation (III-1) sous la forme :

$$R^T(X_A) = \frac{\Gamma_A^o}{N\sigma_o} \cdot \frac{3}{p^3 - 1} \cdot \int_1^P \frac{1}{f'(\theta)} \cdot p^2 \cdot dp \qquad \text{(III-7)}$$

$\Gamma_A = f(\theta)$ est lié à p par

$$p = \frac{\Gamma_A}{\Gamma_S X_A} = \frac{f(\theta)}{\Gamma_S X_A} \qquad \text{(III-8)}$$

Il vient donc :

$$R^T(X_A) = \frac{\Gamma_A^o}{N_o} \cdot \frac{3}{p^3 - 1} \cdot \frac{1}{(\Gamma_S X_A)^3} \cdot \int_{\theta_S}^{\theta_i} f^2(\theta) \cdot d\theta \qquad \text{(III-9)}$$

Cette équation sera le support de notre travail et nous en discuterons les solutions. On remarque qu'à dilution infinie, l'équation isotherme s'écrit :

$\Gamma = K(\Gamma, \Theta).\Theta$ et l'équation (III-9) devient :

$$R^T(X_A) = \frac{\Gamma_A^o}{N.\sigma_o.K(\Gamma, \Theta)} = \Gamma_A^o.K(\alpha, \Gamma) \qquad \text{(III-10)}$$

$K(\alpha, \Gamma)$ étant la constante de Henry définie par Avgul et Kiselev[12]
On retrouve l'équation de rétention d'une petite impulsion à dilution infinie.

III.3.2. Exploitation des résultats expérimentaux :

III.3.2.1 : Calcul de $R^E(X_A)$ :

La grandeur expérimentale de rétention $R^E(X_A)$ est calculée à partir de l'équation (III-2). Il est intéressant de connaître la sensibilité du détecteur. La réponse du détecteur est linéaire dans le domaine de fractions molaires où nous avons travaillé ($10^{-3}$ - 1.5 $10^{-1}$). La sensibilité moyenne est environ 2600 mV/unité de fraction molaire pour le benzène, l'intensité circulant dans les résistances du pont de conductibilité thermique étant 200 mA. L'écart-type des mesures de sensibilité est de 0.3 %. On a calculé une sensibilité corrigée en rejetant les points expérimentaux s'écartant de plus de $3\sigma$ de cette moyenne. Ceci touche environ 5 % des points expérimentaux. La sensibilité corrigée est très proche de la sensibilité brute et c'est elle que nous avons utilisée dans la suite de nos calculs. Nous avons considéré $X_A$ comme la somme des fractions molaires de l'échelon et de l'impulsion, ce qui permet d'exploiter les données à dilution infinie dans le même programme que les données de l'isotherme.
Le Tableau III-1 montre l'influence de chacun des facteurs expérimentaux sur la précision de la quantité de rétention $R^E(X_A)$. L'écart-type relatif de l'erreur sur $R^E(X_A)$ ne dépasse pas 0.6 %.

III.3.2.2. Méthode de minimisation :

L'utilisation des moyens de calcul mis à notre disposition par

| Facteur de l'équation | Contribution relative maximale à l'erreur sur $R^E(X_A)$ | Facteur expérimental provoquant l'erreur. |
|---|---|---|
| $t_X - t_M$ | $1.10^{-2}$ | mesure des temps au chronomètre. |
| $1 - X_A$ | $6.10^{-4}$ | Débit de la pompe, réponse du détecteur, rapport échelon/impulsion. (N.B:cette erreur peut atteindre $5.10^{-3}$ si le débit de la pompe fluctue). |
| $\pi_A^o$ | $4.10^{-4}$ | mesure de la température ambiante intervenant dans l'équation d'Antoine. |
| T | $5.10^{-5}$ | mesure et contrôle de la température. |
| Q | $3.10^{-3}$ | température ambiante, pression de vapeur, temps de passage de la bulle dans le débitmètre, volume du débitmètre. |
| $j_3^2$ | $1.5.10^{-3}$ | perte de charge dans la colonne et mesure de la pression atmosphérique. |
| erreur relative totale. | $1.6.10^{-2}$<br>$1.1.10^{-2}$ | somme des erreurs.<br>somme des variances. |

TABLEAU III-1 : Corrélation entre les différentes erreurs commises sur les paramètres expérimentaux et l'erreur commise sur la quantité de rétention $R^E(X_A)$.

$$R^E(X_A) = (t_{X_A} - t_M) \cdot \frac{1}{1 - X_A} \cdot \frac{\pi_A^o \; j_2^3}{RT} \cdot \frac{Q}{m_s \; . \; S}$$

N.B: les quantités R, S et $m_s$ sont supposées parfaitement connues.

l'informatique nous a permis de résoudre les problèmes mathématiques complexes inhérents à la méthode échelon-impulsion, l'équation (III-9) ne possédant pas de solution analytique générale. Nous discuterons, dans un paragraphe ultérieur ( § III-4), le choix de l'équation paramétrée de l'isotherme.

Nous focaliserons notre intérêt pour l'instant sur le calcul du meilleur des paramètres de toute équation isotherme, qui est celui pour lequel l'accord entre rétention calculée et rétention expérimentale, est le meilleur, c'est-à-dire pour lequel, la somme FCN des carrés des déviations est minimale.

$$\frac{\partial FCN}{\partial param.} = 0 \qquad \text{(III-11)}$$

FCN et l'ensemble des paramètres sont calculés par le programme MINUIT de la bibliothèque de programmes du CERN[13]. Nous donnons ici un résumé de la méthode en précisant la façon dont nous l'avons appliquée à notre propre travail. Un schéma très synthétique est donné sur le Tableau III-2.

Ayant choisi une équation isotherme, nous donnons pour chaque paramètre un intervalle auquel nous limiterons notre recherche. Cet intervalle est donné en fonction de certains résultats préliminaires ou à partir d'informations physiques comme par exemple la constante de Henry obtenue à partir d'une équation simplifiée (équation III-10). Si l'équation a n paramètres, nous définissons un volume à n dimensions dans lequel nous minimisons la fonction FCN.

La recherche se fait d'abord par la méthode de Monte-Carlo (SEEK, réference 14). On obtient un premier jeu de paramètres servant de point de départ à une autre procédure SIMPLEX[15] donnant à son tour un jeu de paramètres plus précis. Cette méthode est très précise et sûre et donne de bons résultats même si on part de valeurs initiales très éloignées des valeurs optimales. Une méthode de variables métriques[16] MIGRAD, est alors appliquée au résultat de SIMPLEX.

L'erreur est calculée par un programme MINOS dans un intervalle

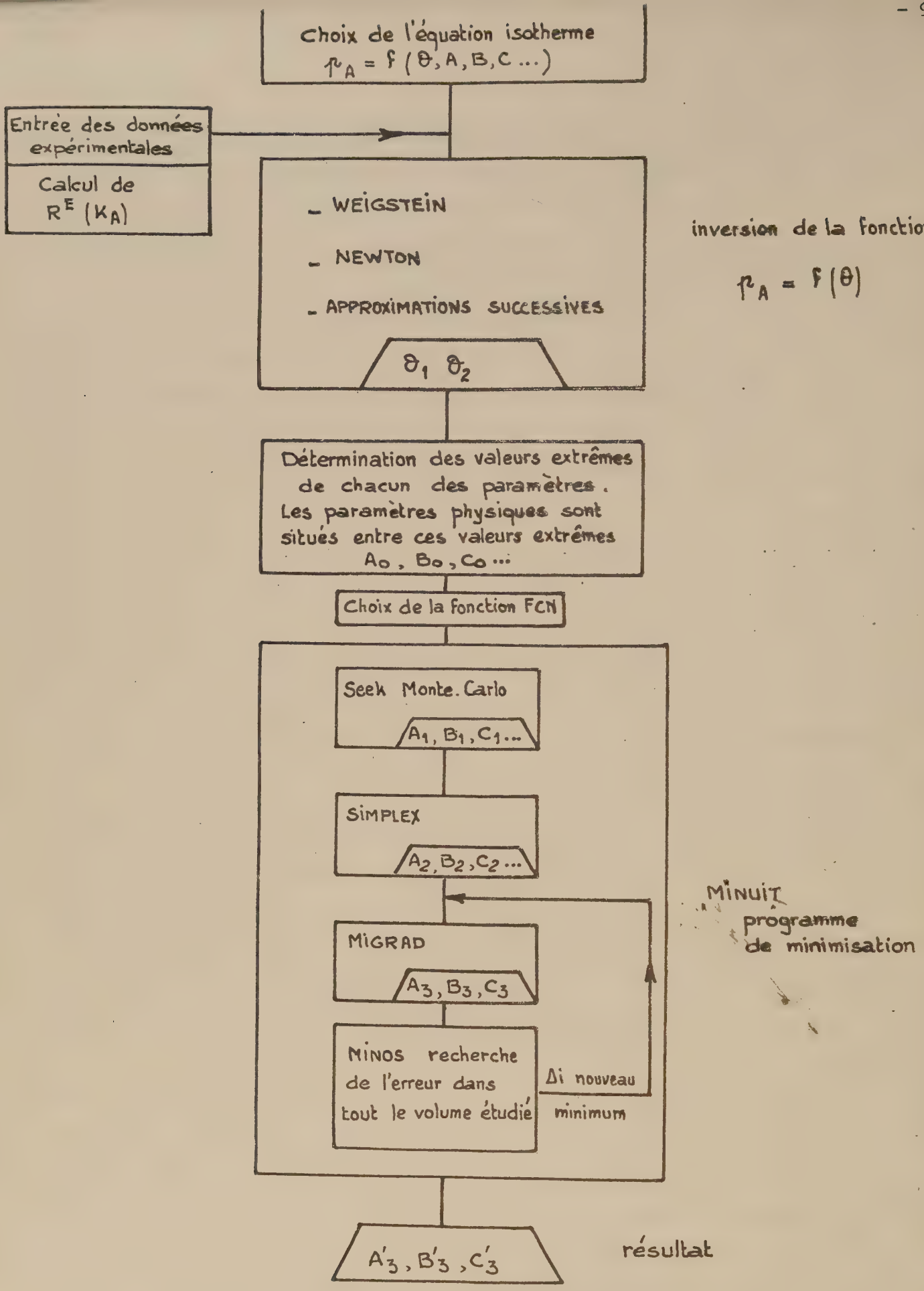



TABLEAU III-2 : Schéma de calcul du programme écrit pour le choix des paramètres de l'équation isotherme.

suffisamment étendu pour que si cette procédure trouve un nouveau minimum à la fonction FCN la méthode de minimisation MIGRAD lui soit à nouveau appliquée. Cette procédure globale permet d'affiner l'intervalle d'investigation sans pour autant restreindre l'espace étudié et permet de ne pas masquer les minima multiples quand ils existent.

Le calcul des limites d'intégration apparaissant dans l'intégrale de l'équation III-9 nécessite l'inversion de la fonction isotherme. Nous avons essayé plusieurs méthodes. La méthode de WEIGSTEIN [17] ne convergeant pas pour les équations étudiées dans notre travail, nous avons eu recours à la méthode de Newton [18] qui a convergé en moins de 20 cycles aux grandes fractions molaires, c'est-à-dire dans les conditions les moins favorables. Si la méthode de Newton faisait défaut, c'est-à-dire ne convergeait pas, une autre méthode d'approximations successives était utilisée mais qui était beaucoup plus longue, donc coûteuse.

L'intégrale de l'équation III-9 a été calculée dans tous les cas par la méthode de Simpson en utilisant un sous-programme écrit par Mac Craken [19].

Nous avons étudié la précision nécessaire de chacune de ces étapes et avons toléré une erreur relative de $10^{-6}$ sur chaque pas d'inversion et de $10^{-4}$ sur chaque pas d'intégration. Le calcul d'une seule valeur de la rétention n'excède pas 1.5 $10^{-2}$ secondes. L'erreur finale sur la rétention calculée est inférieure à 0.2 %. On rappelle que l'erreur relative sur la rétention expérimentale est de 1 à 2 %.

III.3.2.3 : Choix de la fonction de minimisation :

Nous avons étudié quatre fonctions de $\chi^2$ :

$$FCN1 = \sum \left( \frac{R^E(X_A) - R(X_A)}{ERA} \right)^2 \qquad \text{(III-12)}$$

$$FCN2 = \sum \frac{E}{I} \left( \frac{R^E(X_A) - R(X_A)}{ERA} \right)^2 \qquad \text{(III-13)}$$

$$FCN3 = \sum \left( \frac{\log R^E(X_A) - \log R(X_A)}{ERR} \right)^2 \qquad \text{(III-14)}$$

$$FCN4 = \sum \frac{E}{I} \left( \frac{\log R^E(X_A) - \log R(X_A)}{ERR} \right)^2 \qquad \text{(III-15)}$$

On note R la rétention calculée par le programme MINUIT , ERA est l'erreur absolue sur la rétention, c'est le plus petit temps de rétention mesurable expérimentalement, aussi l'avons-nous pris égal au temps de passage du composé non retenu.
ERR est l'erreur relative sur R que l'on a considérée comme étant 4 % ce qui dépasse largement l'erreur expérimentale. E/I le rapport entre la hauteur de l'échelon et la hauteur de l'impulsion. FCN1 donne des résultats plus précis aux larges fractions molaires pour lesquelles le temps de rétention est plus grand. FCN3 donne une précision constante sur tout l'intervalle exploré, chaque région de l'isotherme ayant même pondération. FCN2 et FCN4 sont les variantes de FCN1 et FCN3 donnant un poids différent à chaque valeur expérimentale selon l'importance de la perturbation de l'échelon provoquée par l'impulsion. Ces deux dernières fonctions n'ont pas de signification particulière , leur intérêt étant surtout de tester l'hypothèse de Valentin que la perturbation peut bien être négligée.
Si l'on trouve des valeurs minimales de FCN, correspondant au jeu de paramètres trouvés, plus grandes que ce que l'on attend d'un point

de vue statistique, cela signifie que les hypothèses sur ERA et ERR ne sont pas valables ou que l'équation isotherme ne tient pas bien compte des faits expérimentaux.
Les fonctions FCN sont déterminées avec un intervalle de confiance de 95 % si le rapport de FCN au nombre des points expérimentaux pris en compte pour son évaluation $FCN/N_{points}$ est inférieur à l'unité. Plus $FCN/N_{points}$ est supérieur à 1, plus l'intervalle de confiance s'élargit.

III-3-3. Résultats :

Nous avons étudié l'isotherme d'adsorption du benzène sur le noir de carbone graphitisé car il est déjà déterminé par d'autres méthodes ce qui nous a permis de tester la méthode échelon-impulsion.

III.3.3.1 : Influence du choix de FCN :

L'équation de l'isotherme que nous avons choisie est l'équation dite de Van der Waals dans laquelle on suppose que la phase adsorbée se comporte comme un gaz bidimensionnel qui suit l'équation d'état de Van der Waals :

$$\pi_A = K(\pi, \theta) \cdot \frac{\theta}{1-\theta} e^{\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{2\alpha\theta}{\beta RT}} \qquad \text{(III-16)}$$

Nous avons choisi cette équation car ses paramètres ont été publiés par Ross et Olivier (20). Ce sont $K(\pi, \theta)$ qui est relié à la constante de Henry (Eq.III-10), $\beta = \sigma_o$ l'aire occupée par une molécule de la monocouche saturée et qui est implicite dans la variable $\theta = \frac{\sigma_o}{\sigma}$ et le facteur de Van der Waals $\frac{2\alpha}{\beta}$, représentant les interactions adsorbat-adsorbat.
Le tableau III- 3 montre les résultats obtenus pour le système benzène-graphite à 50°C. L'influence des différentes fonctions de minimisation est étudiée sur les figures (III-2) et (III-3) dans des domaines de fraction molaire (0-0.1) et 0-0.01). Jusqu'à une pression

TABLEAU III_3

Paramètres de l'équation de Van der Waals calculés par la méthode échelon-impulsion par les différentes fonctions de minimisation pour le système benzène-noir de carbone graphitisé à 50°C.

| Fonction de minimisation | Domaine de fraction molaire | 0 - 0.1 | 0.- 0.01 |
|---|---|---|---|
| FCN 1 | $2\alpha/\beta$ | 355 ± 7 | 224 ± 110 |
| | $\sigma_o$ | 20.4 ± 0.7 | 19 ± 1 |
| | $K(\varphi,\theta)$ | 11.4 ± 0.4 | 12.2 ± 0.7 |
| | FCN | 28.0 - | 14.1 - |
| | nombre d'expériences | 35 | 20 |
| | $K(\alpha,\varphi)$ | 0.716 | 0.717 |
| FCN 2 | $2\alpha/\beta$ | 730 | 677 |
| | $\sigma_o$ | 22.3 | 21.9 |
| | $K(\varphi,\theta)$ | 11.9 | 17.0 |
| | FCN | - | - |
| | Nombre d'expériences | 31 | 16 |
| | $K(\alpha,\varphi)$ | 0.625 | 0.634 |
| FCN 3 | $2\alpha/\beta$ | 0 | 320 ± 105 |
| | $\sigma_o$ | 17.9 | 19.8 ± 0.9 |
| | $K(\varphi,\theta)$ | 13.1 | 12.0 ± 0.3 |
| | FCN | 1819 | 10.9 |
| | Nombre d'expériences | 35 | 20 |
| | $K(\alpha,\varphi)$ | 0.709 | 0.709 |
| FCN 4 | $2\alpha/\beta$ | 0 | 649 |
| | $\sigma_o$ $\AA^2$ | 18.4 | 21.7 |
| | $K(\varphi,\theta)$ | 12.9 | 12.0 |
| | FCN | - | - |
| | Nombre d'expériences | 31 | 16 |
| | $K(\alpha,\varphi)$ | 0.696 | 0.639 |

FIGURE III-1 : Isothermes d'adsorption du benzène sur Sterling MTG à 50°C. Influence de la fonction de minimisation FCN. X ∈ (0,0.01).

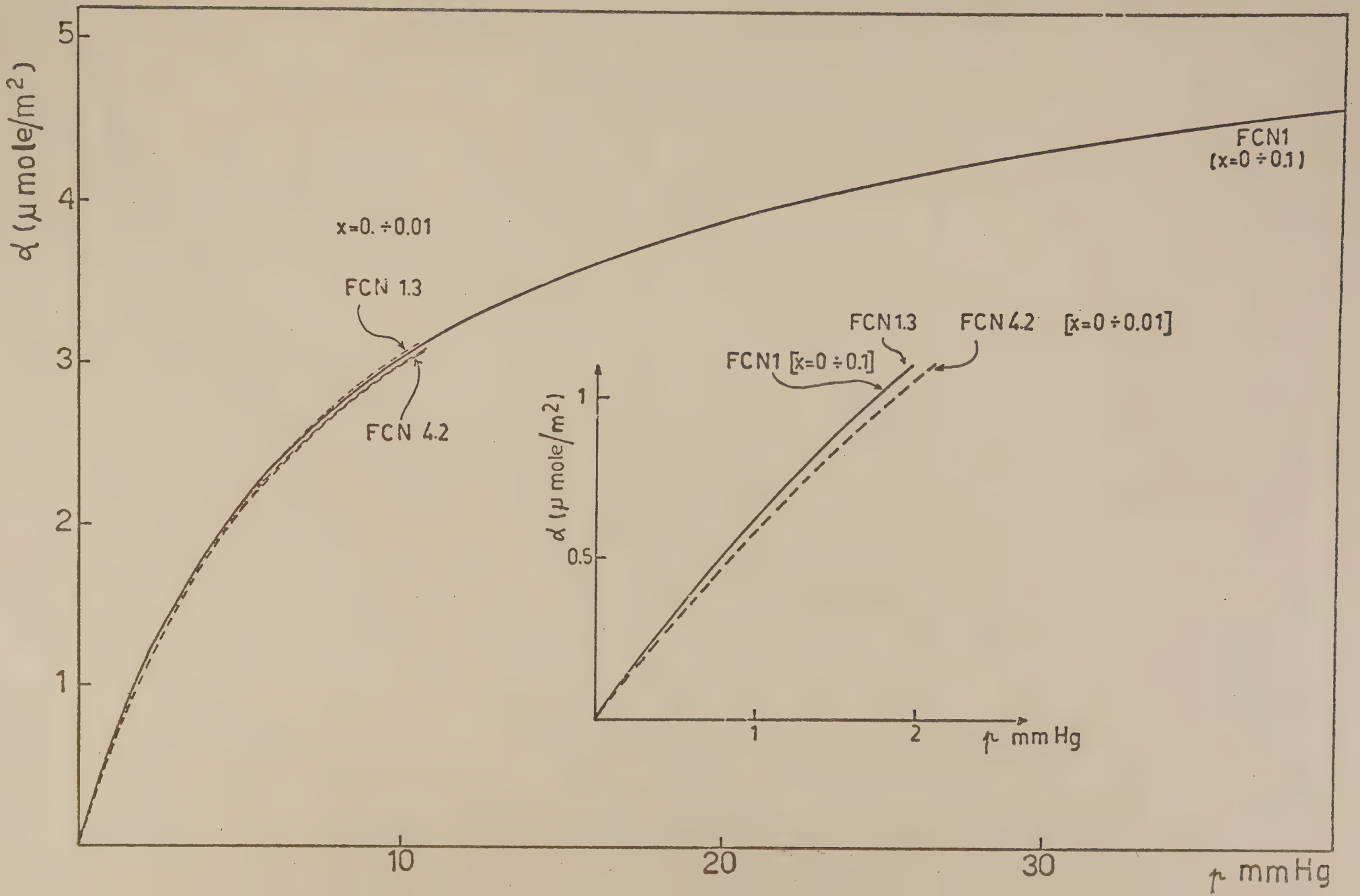
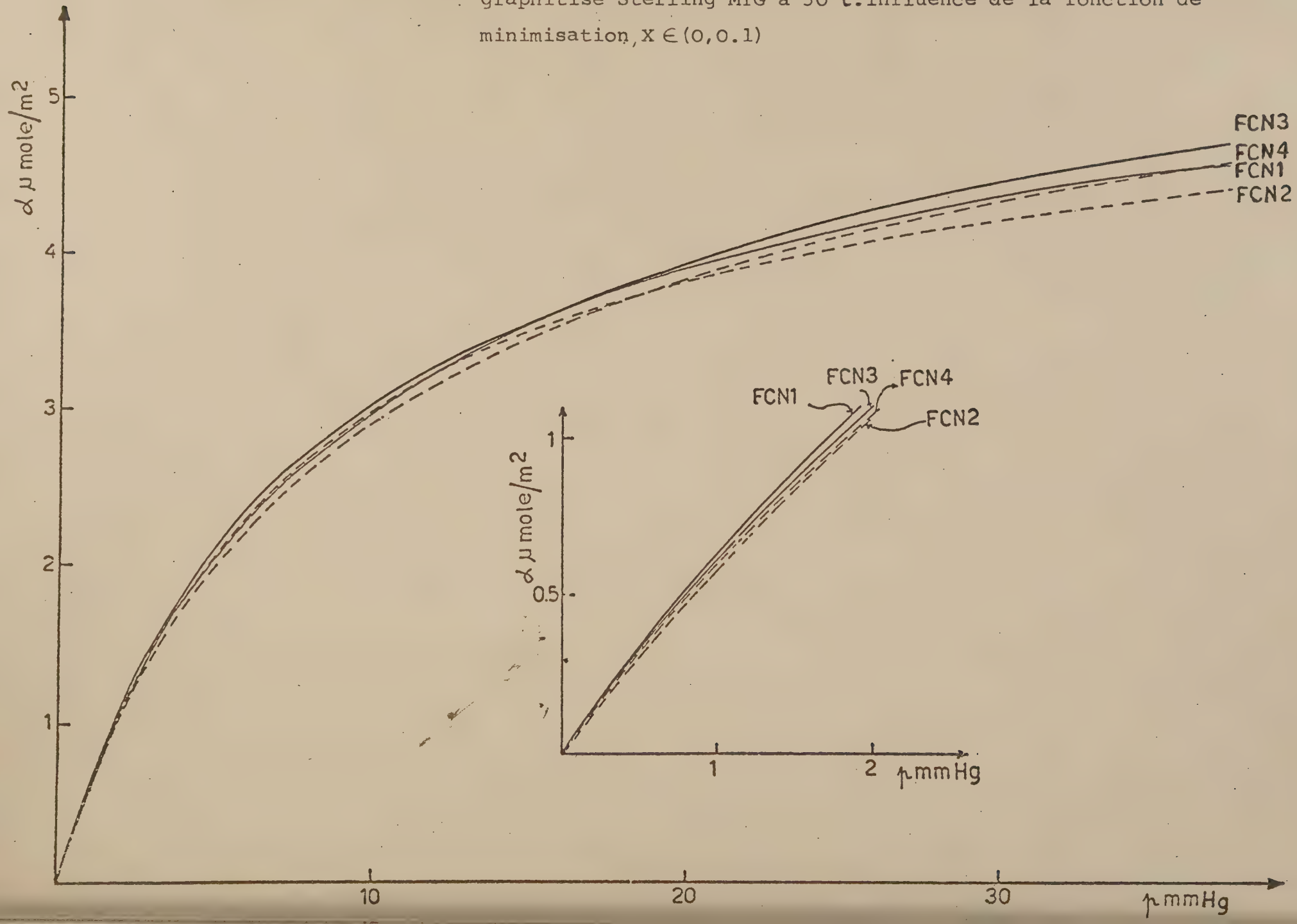


FIGURE III-2: Isothermes d'adsorption du benzène sur noir de carbone graphitisé Sterling MTG à 50°C. Influence de la fonction de minimisation, $X \in (0, 0.1)$



partielle de 3 mmHg l'isotherme dépend peu de la fonction choisie. Jusqu'à une pression de 20 mmHg la déviation entre les isothermes tracés pour les différentes fonctions de minimisation est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales. Si la déviation est un peu plus importante pour des fractions molaires plus élevées, cela peut être expliqué par la dispersion des mesures.

On voit sur le tableau II-2 que dans le domaine de fraction molaire (0-0.1) la fonction FCN3 est trop grande pour l'intervalle de confiance de 95 %, cela signifie soit que la fonction logarithmique FCN3 impose une minimisation trop sévère, soit que les erreurs expérimentales dépassent 4 %. On remarquera que les valeurs de FCN2 et FCN4 ne figurent pas dans le Tableau III-2 car elles n'ont pas de signification physique.

Ces fonctions donnent cependant des résultats voisins ce qui confirme les hypothèses de Valentin.

Enfin les constantes de Henry $K(\alpha,\mu)$ déterminées par les fonctions logarithmiques sont plus faibles que celles déterminées par les fonctions linéaires ce qui est problablement dû à ce que l'on n' a pas considéré les données expérimentales à dilution infinie.

Nous choisirons dans la suite de cette discussion sur la méthode échelon-impulsion les résultats obtenus à partir de la fonction FCN1.

### III.3.3.2. Influence de la perte de charge dans la colonne. Répétabilité des résultats :

Nous avons étudié l'influence de la perte de charge dans la colonne sur l'isotherme du benzène sur noir de carbone graphitisé à 100°C. Les différents isothermes ont été mesurés sur la même colonne pour des différences de pressions d'entrée et de sortie variant de 318 à 620 mm de Hg. La pression de sortie de la colonne étant la pression atmosphérique les résultats obtenus à partir des fonctions FCN3 et FCN1 sont présentés dans le Tableau (III-3).
La Figure (III-4) montre que les isothermes obtenus ne dépendent pas de la perte de charge. Ceci prouve que l'équation III-9 établie par Valentin et Guiochon (10,11) tient bien compte des effets de perte de charge dans la colonne. Les plus grandes déviations observées entre les valeurs de la constante de Henry sont inférieures à 0.05 $\mu mole/m^2$.
La valeur de la pression d'entrée dans la colonne n'a donc pas d'influence directe sur l'isotherme. Il est cependant nécessaire de la connaître avec précision, dans la mesure où elle intervient dans le calcul des paramètres de l'équation au niveau de l'étape d'inversion de la fonction isotherme.

### III.3.3.3. Influence de la température :

Les paramètres des isothermes du benzène sur noir de carbone graphitisé mesurés sur la même colonne à différentes températures sont présentés sur le Tableau(III-4 ).
Les résultats sont donnés après calcul comme exposé précédemment. Un calcul général a été fait sur l'ensemble des données mesurées à toutes les températures. La constante de Henry a été évaluée par l'équation :

$$K(p,\theta) = A \exp - \frac{Q_1}{RT} \qquad \text{(III-17)}$$

TABLEAU III-3

Influence de la pression sur la détermination des paramètres de l'équation de Van der Waals. Benzène sur noir de carbone Sterling MTG à 100°C.

| FONCTION de MINIMISATION | | $p_e - p_s$ = 318 mm Hg | $p_e - p_s$ = 488 mm Hg | $p_e - p_s$ = 560 mm Hg | $p_e - p_s$ = 620 mm Hg |
|---|---|---|---|---|---|
| FCN 1 | $2\alpha/\beta$ | 140 | 498 | 1153 | 449 |
| | $\sigma_o$ | 23.08 | 25.31 | 31.15 | 26.04 |
| | $K(p, \theta)$ | 92.87 | 88.18 | 78.86 | 83.06 |
| | FCN | 19.11 | 2.45 | 50.14 | 5.68 |
| | $K(\alpha, p)$ | 0.0774 | 0.0741 | 0.0673 | 0.0768 |
| FCN 3 | $2\alpha/\beta$ | 411 | 529 | 928 | 573 |
| | $\sigma_o$ | 25.21 | 25.60 | 27.82 | 27.39 |
| | $K(p, \theta)$ | 86.43 | 87.34 | 87.04 | 79.49 |
| | FCN | 15.80 | 4.04 | 52.47 | 13.72 |
| | $K(\alpha, p)$ | 0.0755 | 0.0743 | 0.0686 | 0.0763 |
| Nombre d'expériences | | 25 | 36 | 43 | 32 |

FIGURE III-4 : Influence de la perte de charge sur l'isotherme d'adsorption du benzène sur noir de carbone graphitisé Sterling MTG à 100°C. $x \in (0 - 0.1)$. $(\Delta p = p_e - p_s)$

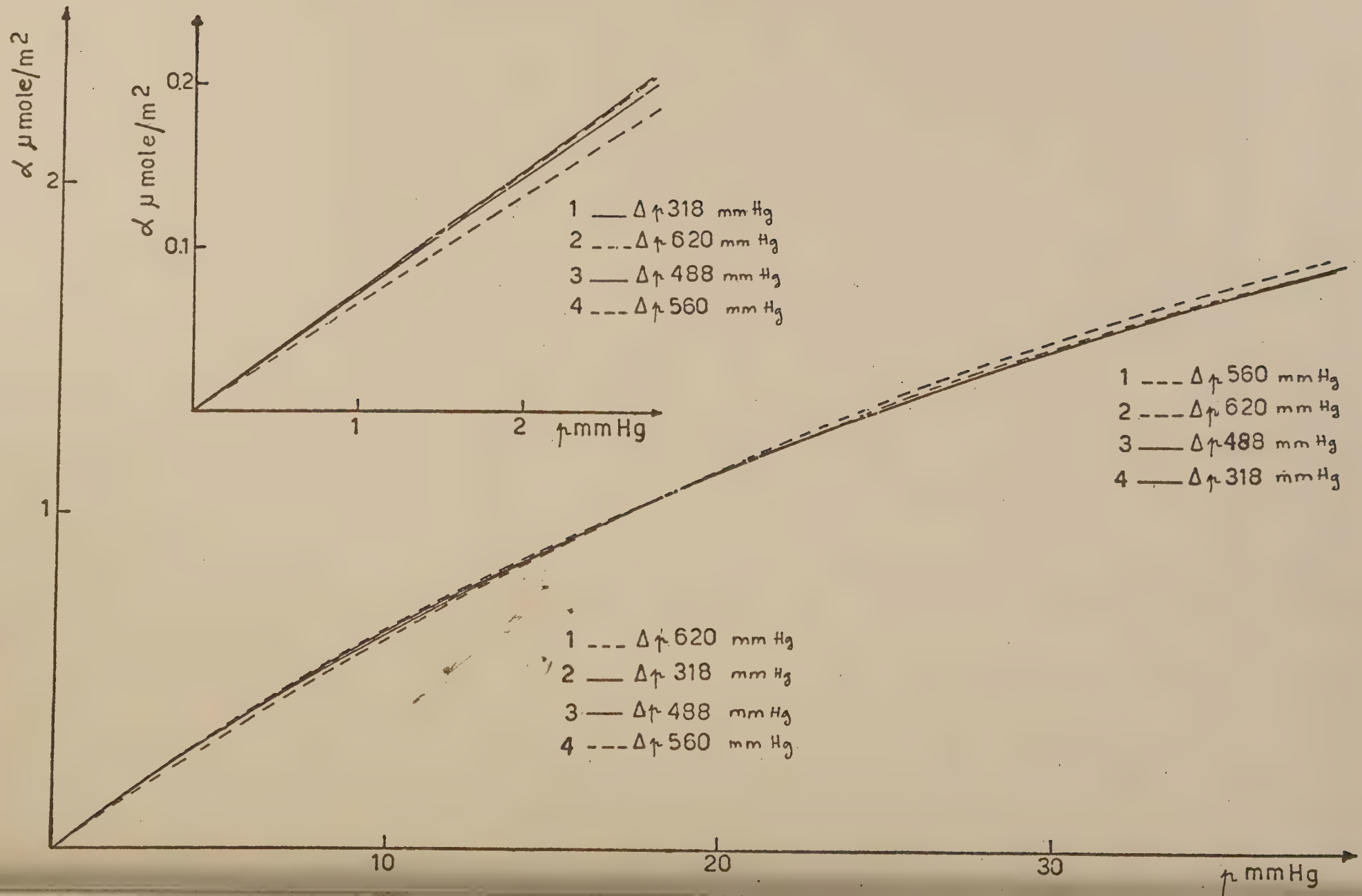


TABLEAU III-4

Influence de la température sur les paramètres de l'isotherme de Van der Waals. Adsorption du benzène sur noir de carbone graphitisé Sterling MTG. Fonction FCN3. $X \in (0 - 0.1)$

| T°C | 70 | 80 | 90 | 100 | valeurs communes |
|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma_o$ ($A^{\circ 2}$/mole) | 27.63 | 25.12 | 25.69 | * | 26.20 ± 0.05 |
| $2\alpha/\beta$ (cal/mole) | 552 | 334 | 372 | * | 526 ± 20 |
| $K(p,\theta)$ (mmHg) | 24.96 | 41.16 | 58.80 | * | - |
| $K(p,\theta)$ calc (mmHg) | 26.32 | 39.75 | 59.11 | 85.40 | - |
| $K(\alpha,p)$ ($\mu$mole/$m^2$ /mmHg) | 0.241 | 0.161 | 0.110 | * | - |
| $K(\alpha,p)$ calc. ($\mu$mole/$m^2$ /mmHg) | 0.241 | 0.159 | 0.107 | 0.074 | - |
| $Q_1^*$ Kcal/mole | | | | | 10.03 ± 0.05 |
| $\mathcal{A}$(mmHg) | | | | | (6.44 ± 0.14).$10^7$ |

* voir Tableau III-3 pour les valeurs individuelles.

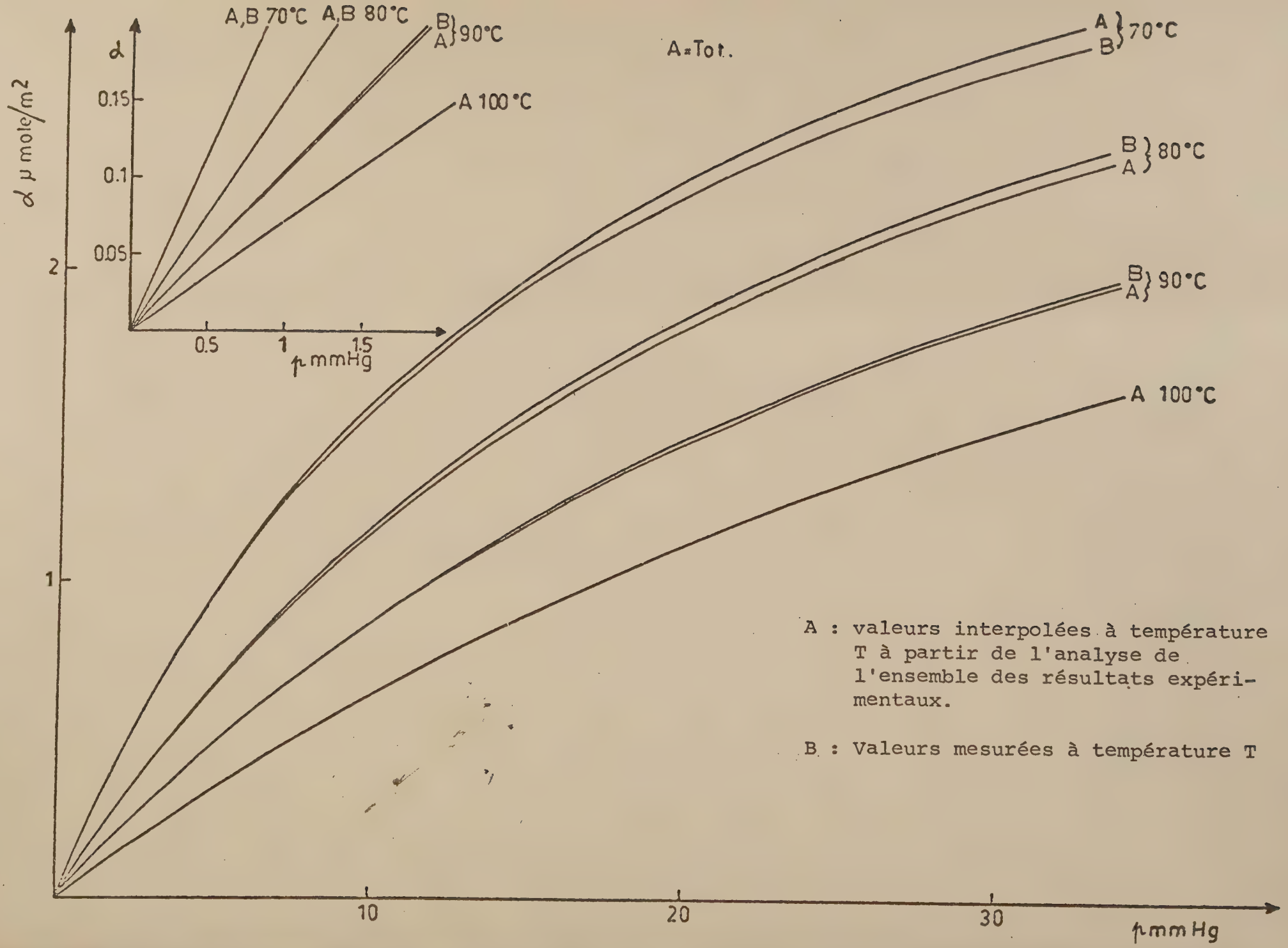



FIGURE III-5 : Isothermes d'adsorption du benzène sur noir de carbone graphitisé

ce qui oblige à optimiser un facteur supplémentaire $Q_1$ qui se ramène à une énergie libre d'adsorption.

Les valeurs de K sont présentées dans ce tableau sous forme de $K(\varphi,\Theta)$ et sous forme $K(\alpha,\varphi)$. La valeur de FCN3 pour l'ensemble des données est 260, ce qui est très proche du nombre des points expérimentaux (240).
La figure III-5 présente les isothermes obtenus à partir des données mesurées à la température T et extrapolées par l'équation (III-17) à cette même température. Les deux types de courbes sont très voisins.

Sur la Figure(III-6) apparaît la variation de la constante de Henry avec la température. La pente en est la chaleur d'adsorption.

III.3.3.4. Discussion :

Si l'on peut affirmer, dans le cadre de notre étude, que le tracé de l'isotherme ne dépend pas du mode de minimisation choisi, le jeu de paramètres de l'équation isotherme n'est pas déterminé de façon absolue et dépend, lui, de la fonction choisie.
Le facteur d'interaction latérale $\frac{2\alpha}{\beta}$ se situe dans un intervalle assez large (0-1150 cal/mole) et l'aire occupée par une molécule de la monocouche adsorbée saturée peut varier du simple au double (18-31 $\mathring{A}^2$/mole). Les valeurs de ces paramètres mesurées par Ross et Olivier [20] par méthode statique se situent dans la limite supérieure de ces domaines ( $\frac{2\alpha}{\beta}$ = 1000 cal/mole, $\sigma_o$ = 30.6 $\mathring{A}^2$/mole).
Pierce [21], cependant décrit un $\sigma_o$ de 47.2 $\mathring{A}^2$/mole. L'imprécision de la détermination de $\sigma_o$ entraîne une imprécision sur $K(\varphi,\Theta)$, ces quantités étant directement liées. Ceci ne s'applique plus à la constante de Henry $K(\alpha,\varphi)$ qui est indépendante de $\sigma_o$.
La constante de Henry et la chaleur d'adsorption mesurées par la méthode échelon-impulsion ($Q_1$ = 10.0 kcal/mole, $K(\alpha,\varphi)$ = 0.07 à 100°) sont en excellent accord avec les résultats de la méthode

FIGURE III-6 : Variation du coefficient d'adsorption de Henry en fonction de la température. Benzène adsorbé sur noir de carbone graphitisé Sterling MTG.

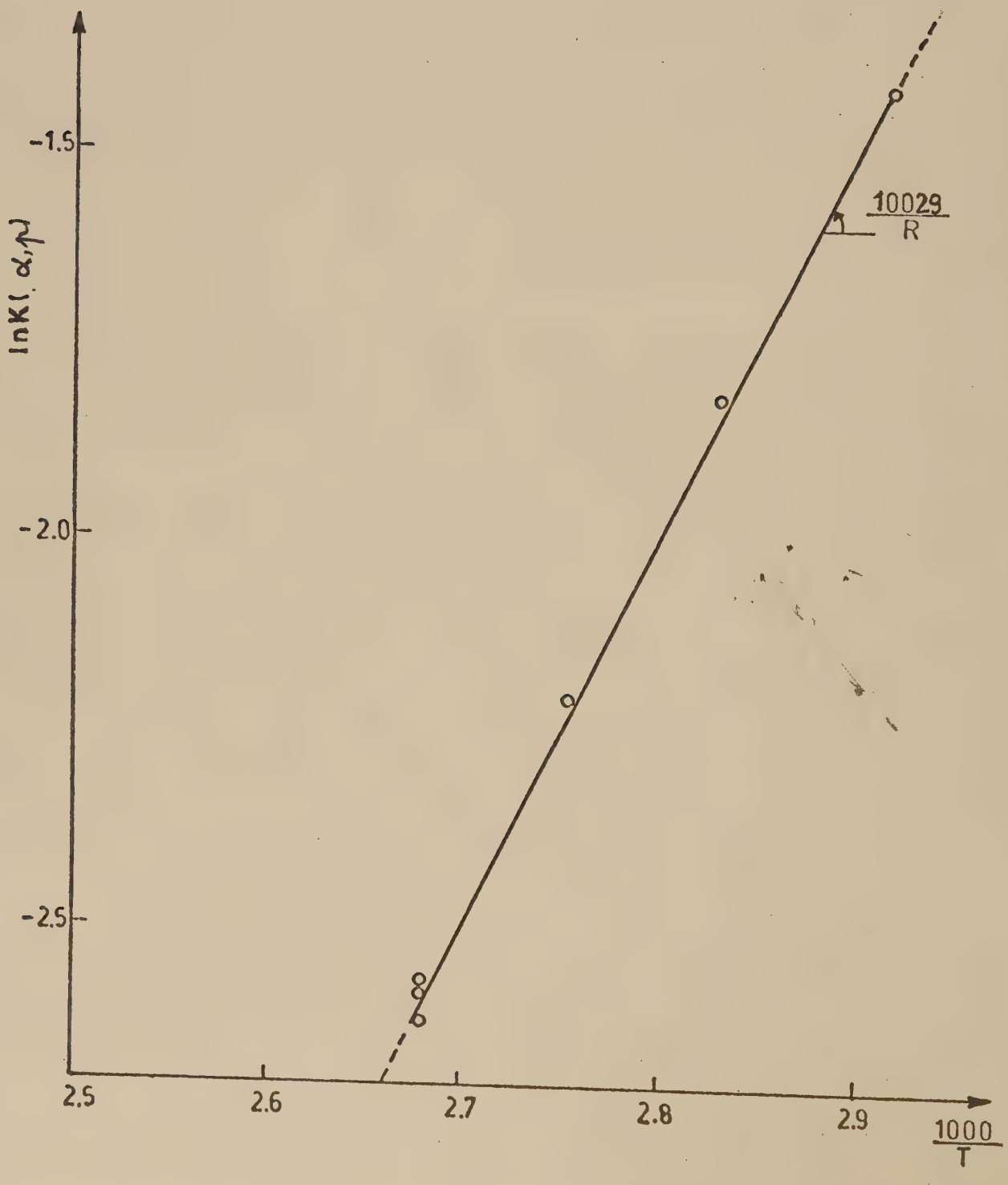
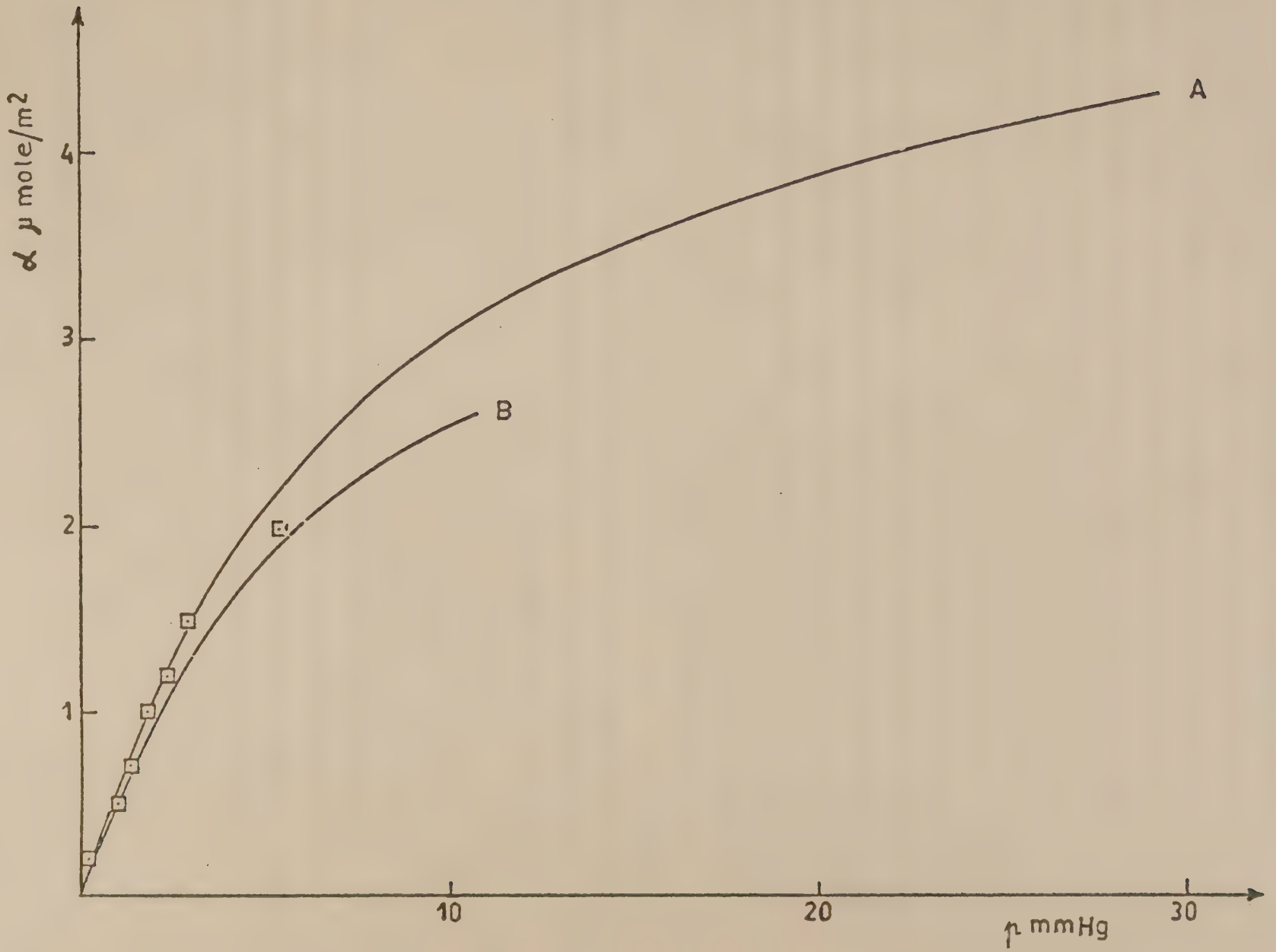


FIGURE III-7 : Isotherme d'adsorption du benzène sur noir de carbone graphitisé Sterling MTG $\Theta$ = 50°C.

A : résultat de la méthode échelon-impulsion

B : isotherme déterminé par méthode statique (réf:20)

⊡ : isotherme déterminé par méthode statique (réf:12)



d'élution $Q_1$ = 9.9 kcal/mole, $K(\alpha, \gamma)$ = 0.06 à 100°) [22] .

Nous avons comparé les isothermes d'adsorption obtenus par méthodes statiques et ceux de la méthode échelon-impulsion sur la figure (III-7). L'accord est bon aux faibles taux de couverture.
Nous pouvons conclure que sans pour autant mettre en cause les possibilités de la méthode échelon-impulsion, le problème se pose de l'opportunité de l'équation de Van der Waals. L'imprécision de la détermination des paramètres de cette équation nous permet de penser qu'il n'est pas utile d'utiliser un modèle à trois paramètres mais qu'une équation à deux paramètres suffirait à décrire l'adsorption du benzène sur graphite. Nous n'avons cependant pas le droit de diminuer le nombre des paramètres de l'équation de Van der Waals et d'annuler par exemple le paramètre d'interaction latérale $2\alpha/\beta$ dont il est connu que sa valeur voisine 1 kcal/mole pour le système benzène-graphite. Dans un paragraphe suivant ( § III-4) nous analyserons différents modèles d'isothermes et verrons que les seuls modèles d'adsorption à deux paramètres connus sont en général des simplifications des modèles à trois paramètres.

Il semble qu'il existe un degré de liberté de moins au problème et peut-être une relation entre les trois paramètres de l'équation de Van der Waals.

III.3.4. Conclusion :

Nous avons montré que la méthode échelon-impulsion pouvait être transposée des problèmes de la chromatographie gaz-liquide à ceux de la chromatographie gaz-solide, les hypothèses de Valentin demeurant valables, c'est une méthode très précise de détermination des isothermes d'adsorption qui permet de choisir les conditions expérimentales de façon à optimiser l'efficacité de la colonne et les temps de rétention afin d'acquérir l'isotherme de manière plus rapide et plus précise. Ceci est possible puisque nous avons

vu que l'isotherme obtenu ne dépend ni de la perte de charge dans la colonne, ni du type de minimisation employé.
Nous allons discuter maintenant le choix d'une équation d'isotherme appropriée au système adsorbat-adsorbant étudié, donc la signification physique des paramètres calculés par la méthode échelon-impulsion.

## III-4 CHOIX D'UNE EQUATION DE L'ISOTHERME D'ADSORPTION :

### III.4.1. Introduction :

L'étude précédente a mis en évidence les performances de la méthode échelon-impulsion; elle a aussi fait apparaître le problème critique de cette méthode : la représentation physique du phénomène d'adsorption. Ceci se ramène au problème du choix judicieux d'une équation d'isotherme apparaissant dans la relation prédisant le phénomène observé : le temps de rétention de l'impulsion. Nous avons décrit le système benzène-graphite par l'équation d'adsorption isotherme de Van der Waals (Eq.III-16) mais les paramètres trouvés à partir des résultats expérimentaux ayant peu de sens physique, nous avons remis en cause l'opportunité de ce modèle. Aussi avons-nous testé d'autres équations d'isotherme. Les équations les plus fréquemment citées dans la bibliographie sont présentées dans le Tableau III-5 . Nous les avons appliquées à deux équilibres bien connus : l'équilibre d'adsorption du benzène, sur noir de carbone graphitisé, le benzène présentant des interactions faibles à l'état adsorbé, l'équilibre du cyclohexane avec le noir de carbone graphitisé, les interactions latérales étant alors fortes.

III.4.2 Différentes expressions mathématiques de l'isotherme d'adsorption :

On considère habituellement la phase adsorbée comme un gaz bidimensionnel pouvant être représenté par une équation d'état à deux dimensions se mettant sous la forme explicite générale :

$$\pi = \frac{RT}{\sigma_o} f(\theta, T) \qquad \text{(III-26)}$$

$\pi$ étant la pression d'expansion de la phase adsorbée, les autres variables nous étant déjà familières . De nombreuses équations d'état ont été avancées qui conduisent à autant de descriptions mathématiques de l'équilibre entre les phases gazeuse et adsorbée. Le passage de l'équation bidimensionnelle à l'équation isotherme se fait pas la relation de Gibbs.

$$\pi = \frac{RT}{\sigma_o} \int_0^{p} \theta \, d \, Ln \, p \qquad \text{(III-27)}$$

ce qui conduit à l'équation différentielle :

$$d \, Ln \, p = \left( \frac{\partial f(\theta,T)}{\partial \theta} \right)_T \frac{d\theta}{\theta} \qquad \text{(III-28)}$$

soit sous forme intégrée :

$$Ln \, p = \int_0^{\theta} f'(\theta,T)_T \, d \, Ln \, \theta - Ln \, K. \qquad \text{(III-29)}$$

d'où :

$$p = \frac{g(\theta,T)}{K} \qquad \text{(III-30)}$$

On obtient ainsi l'expression formelle des isothermes d'adsorption.

Nous exprimons, pour simplifier nos calculs, l'isotherme sous forme :

$$h = \frac{p}{p^o} = F(\theta,T) \qquad \text{(III-31)}$$

| Forme | Equation d'état bidimensionnelle | Equation isotherme | Caractéristique |
|---|---|---|---|
| | $\pi = \frac{RT\theta}{\sigma_o}$ | $h = \frac{\theta}{K(\theta,h)}$ (III-18) | film monomoléculaire bidimensionnel idéal non localisé. sans interaction |
| Langmuir (23) | $\pi = \frac{RT}{\sigma_o} \text{Ln}(\frac{1}{1-\theta})$ | $h = \frac{1}{K(\theta,h)} \cdot \frac{\theta}{1-\theta}$ (III-19) | Film monomoléculaire localisé sans interaction. |
| Fowler et Guggenheim (24 | $\pi = \frac{RT}{\sigma_o} \text{Ln}(\frac{1}{1-\theta} - \frac{\omega\theta^2}{RT})$ | $h = \frac{1}{K(\theta,h)} \frac{\theta}{1-\theta} e^{-\frac{2\omega\theta}{RT}}$ (III-20) | film monomoléculaire localisé sans interaction |
| Kiselev (25) | | $h = \frac{\theta}{K(\theta,h)} \cdot \frac{1}{(1-\theta)(1 + Kn\theta)}$ (III-21) | film monomoléculaire localisé avec interactions. |
| Kiselev Poshkus (26) | | $h = \frac{\theta(1-h)^2}{K(\theta,h)} \cdot \frac{1}{(1-\theta(1-h))(1+Kn\theta(1-h))}$ (III-22) | film polymoléculaire localisé avec interaction dans la lère couche. |
| Van der Waals (27) | $(\pi + \frac{\alpha}{\sigma^2})(\sigma - \beta) = RT$ | $h = \frac{1}{K(\theta,h)} \cdot \frac{\theta}{1-\theta} \cdot e^{(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{2\alpha\theta}{RT\beta})}$ (III-23) | film monomoléculaire mobile, avec interactions. |
| Hill-de Boer (28) | | $h = \frac{\theta(1-h)^2}{K(\theta,h)} \frac{1}{1-\theta(1-h)} e^{(\frac{\theta(1-h)}{1-\theta(1-h)} - \frac{2\alpha\theta(1-h)}{RT\beta})}$ (III-24) | film polymoléculaire mobile, avec interactions. |
| virielle | $\pi = RT\alpha + b_1(T)\alpha^2 + b_2(T)\alpha^3 + \ldots$ | $p = \alpha \exp(C_1(T) + C_2(T)\alpha + C_3(T)\alpha^2 + \ldots)$ (III-25) | film monomoléculaire, mobile avec interactions. |

TABLEAU III-5 : Equations des isothermes d'adsorption communément utilisées dans la bibliographie.

ou sous forme :

$$\pi = \Psi(\alpha, T) \qquad \text{(III-32)}$$

dans ce dernier cas il est essentiel d'espérer un changement de variable dans l'équation (III-9) qui s'écrit alors :

$$R(X_A) = \frac{3\,\pi_A^o}{(P^3 - 1)(X_A \pi_S)^3} \int_{\alpha_S}^{\alpha_i} \Psi^2(\alpha)\, d\alpha \qquad \text{(III-33)}$$

Il apparaît sur le Tableau (III-5) que les modèles décrivant le phénomène d'adsorption sont caractérisés par des hypothèses concernant :

a) l'épaisseur de la couche d'adsorbat qui peut être mono ou polymoléculaire,

b) la mobilité ou la localisation des molécules sorbées,

c) l'existence ou non des interactions latérales entre molécules adsorbées.

Pour certaines des équations d'isotherme présentées, l'équation d'état bidimensionnelle n'est pas explicite. L'équation (III-21) a été introduite par Kiselev [25] à partir du modèle d'un quasi-équilibre entre molécules adsorbées isolées. Quand la constante d'association entre molécules voisines $K_n$ tend vers zéro, l'équation de Kiselev tend vers celle de Langmuir (III-19).

Pour tenir compte de la possibilité d'avoir plusieurs couches d'adsorbat, mais en supposant qu'il n'existe des interactions latérales que dans la première couche, Kiselev et Poshkus [26] ont suggéré l'équation (III-22) qui se ramène à l'équation B.E.T [29], si Kn = 0. L'adsorption non localisée a été étudiée par Hill (28) qui a combiné les méthodes statistiques et l'équation bidimensionnelle de Van der Waals; son équation (III-24) valable pour une adsorption polymoléculaire décrit bien les forts taux de couverture. La mécanique statistique permet ainsi de conclure que le comportement d'un film mobile sur une surface homogène et régulière est bien décrit par une équation d'état bidimensionnelle

virielle (Eq.III-25).

Avgul et Kiselev [12] ont noté que K(θ,h) et Kn, représentant des constantes d'équilibre thermodynamique, pouvaient être écrites en première approximation comme des fonctions explicites de la température :

$$K(\theta,h) = A(\theta,h) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta U_o(\theta,h)}{RT}\right) \qquad \text{(III-34)}$$

A étant un facteur entropique et $\Delta U_o$ l'énergie d'adsorption à taux de couverture faible, et :

$$Kn = An.\exp\left(-\frac{\Delta U_n}{RT}\right) \qquad \text{(III-35)}$$

An étant un facteur entropique et ΔUn la contribution à l'énergie d'adsorption des interactions entre molécules voisines de la première couche.

De la même façon, les coefficients de l'équation virielle peuvent s'exprimer comme sommes d'un terme entropique B et d'un terme dépendant de la chaleur isostérique d'adsorption U :

$$Ci = Bi - \frac{Ui}{RT} \qquad i = 1,... \qquad \text{(III-36)}$$

La résolution de l'équation (III-9) nécessite de connaître une des formes implicites de l'équation isotherme h = f(param, θ) ou θ = $\varphi$(param,h) pour le calcul de l'intégrale par la méthode de Simpson, et pour le calcul des limites d'intégration respectivement.

Ceci n'est pas le cas de la plupart des équations que nous avons étudiées aussi avons-nous mis au point une méthode purement numérique permettant de résoudre l'équation générale F(param,h,θ) -h = 0 soit en h, soit en θ dans tous les cas d'équations étudiés ici. Cette méthode a été décrite dans le paragraphe précédent. Nous préciserons que dans le cas du traitement de la forme virielle nous avons été amenés à imposer une contrainte supplémentaire : la dérivée de l'isotherme devait être positive.

TABLEAU III-6 : Adsorption du benzène sur noir de carbone graphitisé. Valeurs minimales de FCN1 à différentes températures et pressions pour les modèles étudiés.

*et o : valeurs inférieures à m + 0.1(M-m) et supérieure à M - 0.1 (M-m) ou M est la plus grande et m la plus petite valeur de FCN pour une expérience donnée.

| T(°C) | 70 | 80 | 90 | 100 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Δ↑(mm Hg) | | | | 318 | 488 | 560 | 620 |
| FOWLER GUGGENHEIM | 0.175* | 0.225* | 0.289* | 0.874* | 0.0712* | 1.408 | 0.171* |
| KISELEV | 0.175* | 0.225* | 0.289* | 0.934 | 0.0712* | 1.322* | 0.171* |
| LANGMUIR | 0.172* | 0.234* | 0.280* | 0.877* | 0.090 | 2.443 | 0.178* |
| KISELEV POSHKUS | 0.272 | 0.232* | 0.326 | 0.938 | 0.085* | 1.210* | 0.221 |
| BET | 0.357 | 0.452° | 0.383 | 0.898 | 0.228° | 2.748° | 0.321 |
| VAN DER WAALS | 0.231 | 0.226* | 0.312 | 0.91 | 0.076* | 1.285* | 0.202 |
| HILL - DE BOER | 0.475° | 0.375 | 0.445° | 1.035° | 0.137 | 1.191* | 0.323 |
| VIRIELLE | 0.474° | 0.389 | 0.453° | 1.027° | 0.141 | — | 0.354° |
| np | 28 | 35 | 35 | 25 | 36 | 43 | 32 |

TABLEAU III-7 : Adsorption du benzène sur noir de carbone graphitisé. Valeurs minimales de FCN3 à différentes températures et pressions pour les différents modèles étudiés ( * et O voit Tableau(III-6)).

| T°C<br>$\Delta p$ mmHg | 70 | 80 | 90 | 100<br>$\Delta p$ = 318 | 100<br>$\Delta p$=488 | 100<br>$\Delta p$=560 | 100<br>$\Delta p$=620 | Ensemble des données expérimentales |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| FOWLER GUGGENHEIM | 0.324 * | 1.8158 | 0.823 | 0.427 * | 0.172 * | 1.668 | 0.567 | 1.414 |
| KISELEV | 0.324 * | 2.449 ° | 1.006 | 0.638 | 0.172 * | 1.589 | 0.567 | 1.384 |
| LANGMUIR | 0.330 * | 2.373 ° | 0.974 | 0.638 | 0.173 * | 2.545 | 0.575 | 2.152 ° |
| KISELEV POSHKUS | 0.463 * | 0.227 * | 0.374 * | 0.272 | 0.152 * | 1.139 * | 0.445 * | 0.856 * |
| BET | 2.624 ° | 1.752 | 1.198 ° | 1.110 | 0.874 ° | 3.825 ° | 1.390 ° | 2.152 ° |
| Van der WAALS | 0.317 * | 1.094 | 0.575 | 0.752 | 0.126 * | 1.345 | 0.490 * | 1.147 |
| HILL-DE BOER | 1.603 | 1.111 | 0.906 | 1.249 ° | 0.433 | 1.074 | 0.672 | 1.362 |
| VIRIELLE | 1.612 | 0.732 | 0.731 | 1.209 ° | 0.344 | 0.987 * | 0.793 | 1.161 |
| np | 28 | 35 | 35 | 25 | 36 | 43 | 32 | 234 |

III-4.3 Discussion des résultats :

III.4.3.1. Adsorption du benzène sur graphite :

Dans le cas de l'adsorption du benzène sur noir de carbone graphitisé, on peut dire que toutes les équations d'isotherme donnent des résultats voisins et décrivent de façon analogue le phénomène d'adsorption. Ceci est illustré par le faisceau de courbes présentées sur la figure (III-8) qui montre bien que la dispersion de la rétention calculée par les différentes équations d'isothermes est très faible.

Les Tableaux (III-6) et (III-7) montrent les valeurs minimales des fonctions FCN1 et FCN3 obtenues à partir de ces équations dans différentes conditions expérimentales. Ces fonctions ont été présentées sous forme réduite, c'est-à-dire que nous avons divisé leur valeur numérique par le nombre de degrés de liberté du système ($n_{\text{points expérimentaux}} - n_{\text{paramètres}} - 1$) ce qui permet de les comparer à l'unité. La minimisation est en général satisfaisante pour toutes les équations d'isotherme; les paramètres obtenus à partir des données expérimentales sont reportés dans le Tableau (III-8).

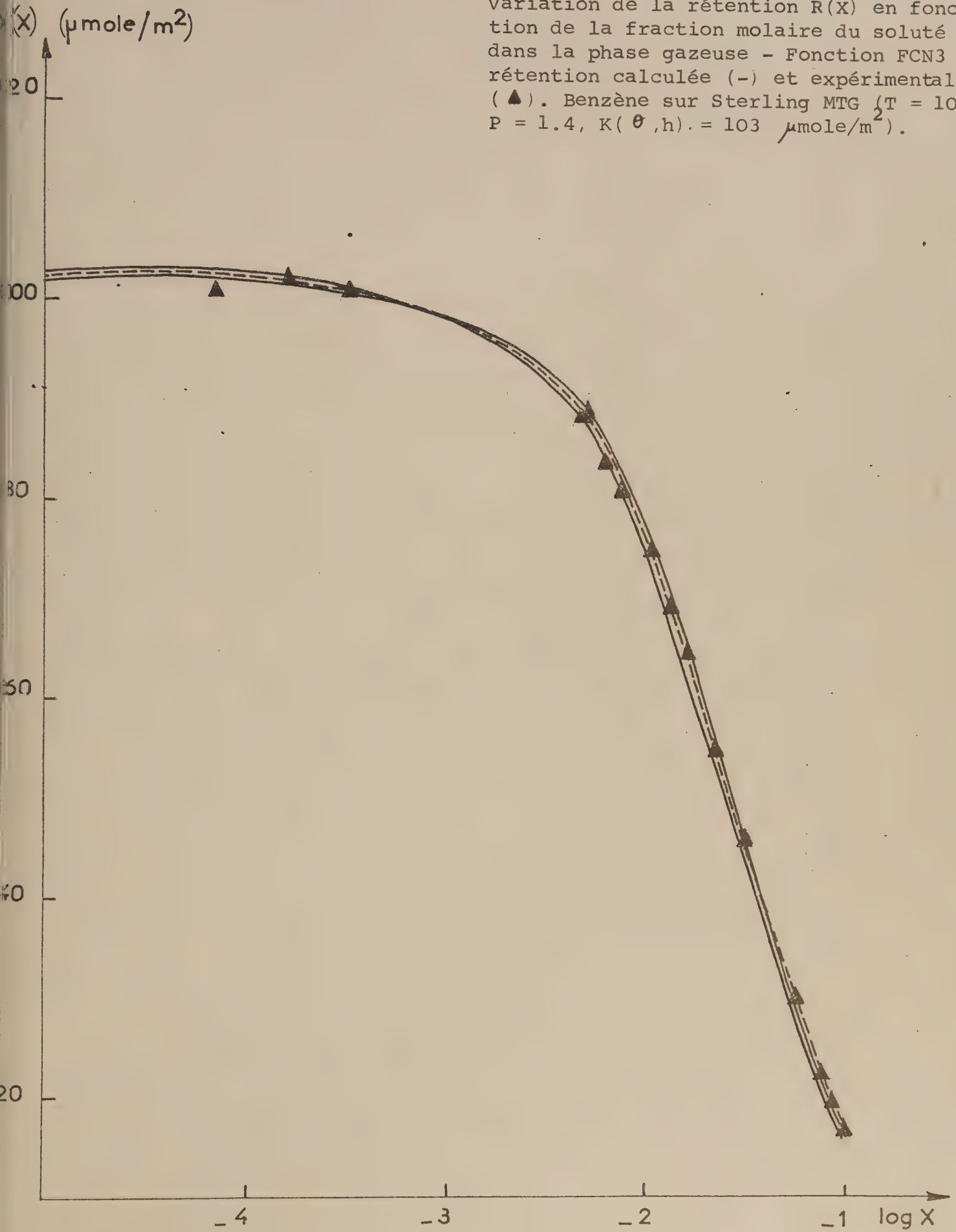
Le Tableau (III-9) montre que l'accord entre la constante de Henry $K(\alpha, \pi)$ calculée par nos méthodes numériques et mesurée en chromatographie à dilution infinie est excellent. Ceci prouve que la constante de temps ne dépend pas du modèle choisi.

Sur le Tableau (III-10) on donne les isothermes d'adsorption du benzène sur graphite sous forme $\pi = f(\alpha)$.

Nous aurions pu introduire la constante de Henry comme une constante parmi nos paramètres ce qui en aurait diminué le nombre à calculer. Avgul et Kiselev [12] ont remarqué que la détermination de $K(\alpha, \pi)$ par les méthodes classiques de chromatographie d'élution pouvait être affectée par une inhomogénéité résiduelle de la surface de l'adsorbant et qu'il était préférable d'atteindre la constante de

FIGURE III-8 :

Variation de la rétention R(X) en fonction de la fraction molaire du soluté dans la phase gazeuse - Fonction FCN3 - rétention calculée (-) et expérimentale (▲). Benzène sur Sterling MTG (T = 100°, P = 1.4, K( $\theta$ ,h). = 103 $\mu$mole/m$^2$).



Henry par extrapolation de l'isotherme qui prend en charge les interactions adsorbat-adsorbat. Aussi avons-nous considéré $K(\alpha, \gamma)$ comme un paramètre supplémentaire et nos résultats semblent conclure à l'homogénéité de la surface du graphite que nous avons utilisé. La détermination des fonctions thermodynamiques standard d'adsorption est tributaire du choix du modèle d'adsorption. Une étude plus précise des régions de faible couverture permettrait de préciser si les petites différences que nous avons observées entre nos résultats et ceux de la chromatographie d'élution sont dues à des erreurs expérimentales ou à la contribution d'une inhomogénéité de surface. L'accord est bon aussi pour les valeurs de $\Delta U_o$. Par contre, les facteurs entropiques semblent plus affectés par le modèle, ce qui est dû à l'imprécision de la détermination de $\sigma_o$.

On voit sur les tableaux (III-5) et (III-8) que le caractère mono ou polymoléculaire de l'adsorption a une conséquence sur la valeur de $\sigma_o$ obtenue qui est plus grande dans le cas d'adsorption polymoléculaire $\sigma_{o\,\text{Kiselev-Poshkus}} > \sigma_{o\,\text{Kiselev}} > \sigma_{o\,\text{Hill}} > \sigma_{o\,\text{Van der Waals}}$.

L'existence des interactions latérales n'affecte cependant pas ce paramètre. Les valeurs de $\sigma_o$ obtenues à partir des modèles localisés sont plus grandes que celles obtenues à partir des modèles d'adsorption mobile. Nous rejoignons les conclusions de Pierce [21]. Enfin, on peut remarquer que tous les modèles supposant des interactions latérales concluent que ces interactions sont faibles.
En dépit de ces observations il n'est pas facile de faire un choix de modèle, bien que nous ayons de bonnes raisons d'en éliminer certains. Les modèles monomoléculaires qui ne décrivent pas bien l'accroissement de R(X) aux grandes fractions molaires, alors que les modèles polymoléculaires le prennent bien en compte.
Bien que l'équation de Kiselev-Poshkus semble la meilleure, le choix final n'est pas facile. Avgul et Kiselev (12) ont remarqué que le choix entre adsorption mobile et localisée ne pouvait se faire sur examen de la chaleur d'adsorption mais de la capacité

TABLEAU III-8 : Adsorption du benzène sur noir de carbone graphitisé. Valeurs optimales des paramètres des équations isothermes étudiées.

| Modèle | K( $\theta$ ,h) | $\sigma_o$ $\mathring{A}^2$/mole | Autres paramètres |
|---|---|---|---|
| FOWLER-GUGGENHEIM | $(0.9559 \pm 0.0020)\exp(-\frac{2377 \pm 1}{RT})$ | $38.59 \pm 0.01$ | $\omega = -34 \pm 36$ cal/mole |
| KISELEV | $(1.0221 \pm 0.0006)\exp(-\frac{2329 \pm 1}{RT})$ | $38.7 \pm 0.1$ | $Kn = (0.011 \pm 0.001)\exp(-\frac{988 \pm 4}{RT})$ |
| LANGMUIR | $(1.020 \pm 0.064\ \exp(-\frac{2330 \pm 46}{RT})$ | $38.7 \pm 0.2$ | |
| KISELEV-POSHKUS | $(0.924 \pm 0.061)\exp(-\frac{2560 \pm 48}{RT})$ | $49.2 \pm 0.2$ | $Kn = (1.94 \pm 1.16)\exp(-\frac{1216 \pm 679}{RT})$ |
| BET | $(0.994 \pm 0.094)\exp(-\frac{2513 \pm 67}{RT})$ | $47.1 \pm 0.2$ | |
| Van der WAALS | $(0.642 \pm 0.005)\exp(-\frac{2376 \pm 1}{RT})$ | $26.20 \pm 0.03$ | $\alpha = 6893 \pm 95$ cal x $\mathring{A}^2$ |
| HILL | $(0.7891 \pm 0.0016)\exp(-\frac{2402 \pm 1}{RT})$ | $34.30 \pm 0.06$ | $\alpha = 15936 \pm 131$ cal x $\mathring{A}^2$ |
| virielle | | | $B_1 = 16.32 \pm 0.10$<br>$U_1 = 10\ 141 \pm 72$<br>$B_2 = 0.108 \pm 0.092$<br>$U_2 = 0. \pm 50$<br>$B_3 = -0.083 \pm 0.016$<br>$U_3 = -129 \pm 12$ |

TABLEAU III-9

Adsorption du benzène sur noir de carbone graphitisé.
Calcul de la constante de Henry $K(\alpha,p)$ à partir des différentes équations d'isotherme.

| T°C | 70 | 80 | 90 | 100 |
|---|---|---|---|---|
| FOWLER-GUGGENHEIM | 0.244 | 0.161 | 0.109 * | 0.075 |
| LANGMUIR | 0.242 | 0.160 | 0.108 * | 0.075 |
| KISELEV | 0.242 | 0.160 | 0.108 * | 0.075 |
| KISELEV-POSHKUS | 0.242 | 0.158 | 0.106 * | 0.073 * |
| BET | 0.253 * | 0.166 * | 0.116 * | 0.077 * |
| Van der WAALS | 0.241 | 0.159 | 0.107 * | 0.074 |
| HILL | 0.235 * | 0.155 * | 0.104 * | 0.072 * |
| VIRIELLE | 0.238 * | 0.156 * | 0.105 * | 0.072 * |
| Mesure à dilution infinie | 0.243 | 0.159 | 0.111 | 0.075 |

* Valeurs s'écartant de plus de 1 % de la valeur expérimentale. (seule la valeur de Hill s'en écarte de plus de 5 %.)

Pression d'equilibre (en mmHg) (à 100°C) du benzène sur noir de carbone graphitisé calculée par les différentes équations d'isotherme.

| $\alpha$ $\mu$mole/m$^2$ | FOWLER GUGGENHEIM | LANGMUIR | KISELEV | KISELEV POSHKUS BET | BET | Van der WAALS | HILL - DE BOER | VIRIELLE |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.02 | 0.268 | .267 | .268 | .275 | 0.262 | .271 | .278 | .279 |
| 0.04 | 0.538 | .538 | .538 | .552 | 0.526 | .544 | .557 | .559 |
| 0.06 | 0.811 | .810 | .810 | .831 | 0.793 | .819 | .839 | .840 |
| 0.08 | 1.09 | 1.09 | 1.09 | 1.11 | 1.06 | 1.10 | 1.12 | 1.12 |
| 0.10 | 1.37 | 1.36 | 1.36 | 1.40 | 1.33 | 1.38 | 1.41 | 1.41 |
| 0.20 | 2.80 | 2.79 | 2.79 | 2.84 | 2.75 | 2.81 | 2.86 | 2.85 |
| 0.30 | 4.32 | 4.29 | 4.29 | 4.35 | 4.24 | 4.31 | 4.35 | 4.34 |
| 0.40 | 5.92 | 5.87 | 5.87 | 5.91 | 5.82 | 5.85 | 5.90 | 5.89 |
| 0.50 | 7.61 | 7.54 | 7.53 | 7.55 | 7.49 | 7.54 | 7.52 | 7.51 |
| 0.60 | 9.40 | 9.29 | 9.28 | 9.26 | 9.27 | 9.27 | 9.24 | 9.20 |
| 0.70 | 11.3 | 11.1 | 11.1 | 11.1 | 11.2 | 11.1 | 11.0 | 11.0 |
| 0.80 | 13.3 | 13.1 | 13.1 | 13.0 | 13.2 | 13.0 | 12.9 | 12.9 |
| 0.90 | 15.4 | 15.2 | 15.2 | 15.0 | 15.3 | 15.1 | 14.9 | 14.8 |
| 1.00 | 17.7 | 17.4 | 17.3 | 17.1 | 17.6 | 17.3 | 17.0 | 17.0 |
| 1.2 | 22.7 | 22.2 | 22.2 | 21.8 | 22.7 | 22.0 | 21.7 | 21.6 |
| 1.4 | 28.5 | 27.7 | 27.6 | 27.1 | 28.6 | 27.5 | 27.1 | 27.1 |
| 1.6 | 35.1 | 34.0 | 33.9 | 33.3 | 35.4 | 33.8 | 33.5 | 33.4 |
| 1.8 | 42.8 | 41.3 | 41.2 | 40.5 | 43.4 | 41.2 | 41.1 | 40.8 |
| 2.0 | 51.9 | 49.9 | 49.8 | 49.2 | 52.9 | 49.9 | 50.2 | 49.7 |
| 2.2 | 62.8 | 60.1 | 60.0 | 59.7 | 64.1 | 60.4 | 61.3 | 60.3 |
| 2.4 | 76 | [72] | [72] | [72] | [78] | [73] | [75] | 73.1 |
| 2.6 | 92 | [88] | [88] | [88] | [94] | [89] | [89] | [88.6] |
| 2.8 | 113 | [107] | [107] | [108] | [113] | [109] | [111] | [108] |
| 3.0 | 141 | [133] | [133] | [131] | [135] | [135] | [134] | [131] |
| 3.2 | 178 | [167] | [167] | [160] | [161] | [169] | [161] | [160] |
| 3.4 | 232 | [218] | [218] | [192] | [191] | [215] | [190] | [196] |
| 3.6 | 317 | [298] | [297] | [227] | [223] | [280] | [221] | [241] |
| 3.8 | 470 | [440] | [442] | [265] | [247] | [374] | [262] | [297] |
| 4.0 | 825 | [779] | [785] | [304] | [292] | [517] | [285] | [368] |

N.B:
[...] valeurs extrapolées

calorifique. Ceci nous obligerait à concevoir un appareil de précision identique à celle que nous avons obtenue sur l'appareil utilisé pour déterminer $\Delta Cp$ (Chapitre II).

Nous étudierons l'opportunité de l'équation virielle dans un paragraphe suivant.

III.4.3.2. Adsorption du cyclohexane sur graphite :

Une étude similaire a été conduite sur l'adsorption du cyclohexane sur graphite. Les principaux résultats en sont présentés sur le Tableau (III-11). On voit que seuls deux modèles permettent une description correcte de l'adsorption du cyclohexane sur graphite : le modèle de Van der Waals et celui de Hill-de Boer pour lesquels l'écart entre valeurs calculée et expérimentale de $K(\alpha, \rho)$ n'excède pas 5 % et la valeur de FCN3 n'est pas trop grande. Sur le Tableau (III-12) nous avons comparé la fonction de minimisation linéaire et la fonction logarithmique pour l'équation de Van der Waals, afin de voir l'influence de l'intervalle de minimisation et de la nature de la minimisation. On peut dire que seule la fonction FCN3 minimisée dans un intervalle de plus large fraction molaire (0-0.1) donne un résultat moins bon.

Nous avons comparé les résultats obtenus à partir des équations de Van der Waals et de Hill-de Boer sur le Tableau (III-13). Le modèle de Hill-de Boer décrit mieux l'adsorption aux forts taux de couverture c'est pourquoi nous n'avons présenté que les résultats obtenus pour des fractions molaires comprise entre 0 et 0.1. Dans les domaines de faible fraction molaire, les fonctions linaires ou logarithmiques donnent des résultats équivalents. Dans des domaines plus étendus, seule FCN1, la fonction linaire, permet de conserver une précision constante. Dans ces conditions, les paramètres d'interaction adsorbat-adsorbat calculés par les deux modèles sont

TABLEAU III-11

Adsorption du cyclohexane sur noir de carbone graphitisé.
Valeurs minimales de FCN3 et valeurs de $k(\alpha, \mu)$ calculées à partir des différentes équations d'isotherme.
Comparaison avec les résultats de la chromatographie d'élution..

| T°C | 50° C | | 60°C | | 70°C | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| MODELE | $K(\alpha,\mu)$ ($\mu$mole/m$^2$/mmHg) | FCN3 | $K(\alpha,\mu)$ ($\mu$mole/m$^2$/mmHg) | FCN3 | $K(\alpha,\mu)$ ($\mu$mole/m$^2$/mmHg) | FCN3 |
| FOWLER GUGGENHEIM | 0.244 | 119 | 0.146 | 54 | $0.093_9$ | 13 |
| KISELEV | 0.178 | 66 | 0.116 | 28 | $0.081_0$ | 10 |
| LANGMUIR | 0.320 | 235 | 0.178 | 107 | $0.124_1$ | 159 |
| KISELEV POSHKUS | 0.164 | 63 | 0.111 | 21 | $0.079_8$ | 20 |
| BET | 0.322 | 292 | 0.181 | 128 | 0.123 | 173 |
| Van der WAALS | 0.208 | 38 | 0.131* | 14 | $0.087_7$* | 1.25 |
| HILL-DE BOER | 0.172 | 41 | 0.120* | 12 | $0.083_8$* | 5 |
| Virielle | 0.163 | 38 | 0.112 | 14 | $0.080_1$ | 15 |
| dilution infinie | 0.191 | - | 0.126 | - | $0.087_1$ | - |

* Ces valeurs s'écartent de moins de 5 % des valeurs expérimentales.

TABLEAU III-12

Adsorption du cyclohexane sur noir de carbone graphitisé (50 - 70°C)
Equation de Van der Waals.

| Fonction de minimisation | domaine de fraction molaire. | $\frac{F C N}{n_p - n_{par} - 1}$ | K(θ,h) (50°C) | K(θ,h) (60°C) | K(θ,h) (70°C) | $\sigma_o$ ($Å^2$) | 2α/β (cal/mole) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| F C N 1 | 0 - 0.01 | 0.77 | 10.9 | 10.3 | 9.7 | 34.4 | 3100 |
| | 0 - 0.1 | 0.62 | 11.0 | 10.3 | 9.8 | 34.5 | 3100 |
| F C N 3 | 0 - 0.01 | 0.46 | 10.8 | 10.3 | 9.8 | 34.5 | 3100 |
| | 0 - 0.1 | 16 | 10.6 | 10.1 | 9.7 | 32.7 | 3000 |

TABLEAU III-13

Adsorption du cyclohexane sur noir de carbone graphitisé. Comparaison entre les équations de Hill-de Boer et de Van der Waals X $\epsilon(0,0.1)$.

| MODELE | Fonction de minimisation | FCN / np- npar-1 | $k(\theta,h)$ | $\alpha$ | $\sigma_o$ | $2\alpha/\beta$ cal/mole |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Van der WAALS | FCN1 | 0.62 | $(1.527 \pm 0.004)\ \exp\left(\frac{-1265 \pm 10}{RT}\right)$ | $53550 \pm 110$ | $34.54 \pm 0.01$ | 3100 |
| | FCN3 | 16 | $(2.429 \pm 0.0004)\ \exp\left(\frac{-944 \pm 1}{RT}\right)$ | $48923 \pm 4$ | $32.70 \pm 0.01$ | 3000 |
| HILL - de BOER | FCN1 | 0.97 | $(1.57 \pm 0.23)\ \exp\left(\frac{-1260 \pm 100}{RT}\right)$ | $54940 \pm 400$ | $35.9 \pm 0.2$ | 3060 |
| | FCN3 | 15 | $(3.170 \pm 0.004)\ \exp\left(\frac{-856.9 \pm 0.5}{RT}\right)$ | $62980 \pm 50$ | $41.25 \pm 0.02$ | 3050 |

très voisins et la valeur de la constante de Henry calculée à partir de FCN1 et non plus de FCN3 ne diffère plus que de 1 % des résultats expérimentaux.
On peut conclure que les deux modèles décrivent bien l'adsorption du cyclohexane par le graphite jusqu'à $\theta = 0,25$. Les bons résultats obtenus à partir de l'équation de Van der Waals sont probablement dus à ce que dans ce domaine de taux de couverture, l'adsorption monomoléculaire est encore prépondérante.
La Figure III-9 montre la variation de la rétention R(X) avec la fraction molaire dans le cas de l'équation de Van der Waals et de l'équation virielle. Les résultats expérimentaux sont bien représentés par l'équation de Van der Waals.

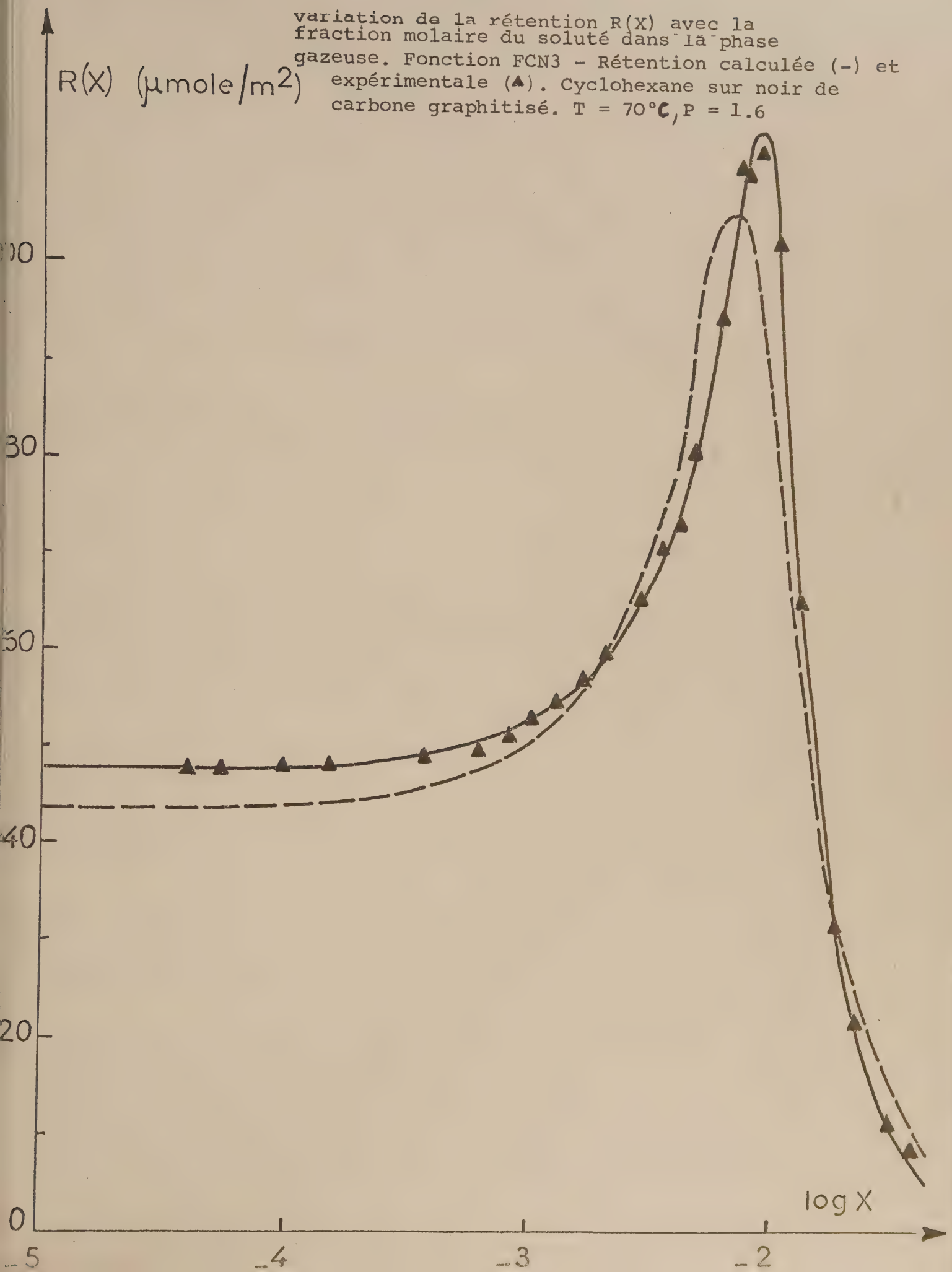
III.4.3.3. Etude de l'équation virielle :

Nous avons remarqué que l'équation virielle permettait de bien prédire l'isotherme d'adsorption du benzène sur graphite mais était moins bien adaptée à la représentation de l'adsorption du cyclohexane. Nous avons cependant essayé d'interpréter les paramètres de l'équation virielle aidés par le travail de Steele [30] qui a étudié les second et troisième coefficients du viriel en fonction de la température réduite $T^* = \frac{RT}{\varepsilon_{gg}}$ en utilisant un modèle de film mobile. $\varepsilon_{gg}$ représente le paramètre d'interaction latérale du potentiel de Lennard-Jones, c'est-à-dire la profondeur du puits de potentiel, $B_{2D}$ et $C_{2D}$ sont égaux aux coefficients $b_1(T)$ et $b_2(T)$ de l'équation (III-25) à un facteur $\frac{A}{RT}$ près.

Nous avons utilisé la valeur de $\sigma_o$ déterminée à partir du modèle de Hill-de Boer. Nous présentons les paramètres que nous avons obtenus dans le Tableau (III-14). Les coefficients du viriel sont présentés sous forme réduite qui se déduit de $B_{2D}$ et $C_{2D}$ par division par un facteur $a_m$ et $a_m^2$, $a_m$ étant une co-surface définie par Steele [30].

FIGURE III-9

variation de la rétention R(X) avec la fraction molaire du soluté dans la phase gazeuse. Fonction FCN3 - Rétention calculée (-) et expérimentale (▲). Cyclohexane sur noir de carbone graphitisé. T = 70°C, P = 1.6



Pour le benzène $B^*_{2D}$ et $C^*_{2D}$ sont positifs et leurs valeurs absolues sont faibles. La variation de $B^*_{2D}$ avec la température est négligeable alors que $C^*_{2D}$ varie lentement en sens inverse de la température.

Pour le cyclohexane, $B^*_{2D}$ est négatif et croît avec la température, $C^*_{2D}$ est positif et passe par un maximum vers 60°C.

Qualitativement il y un bon accord entre le comportement de ces coefficients et le comportement décrit par Steele pour les coefficients du viriel d'un film bidimensionnel mobile. Les courbes de Steele nous ont permis de déterminer $T^*$ et donc une valeur approchée de l'énergie d'interaction latérale pour le benzène et pour le cyclohexane.

$T^*$ est plus grand pour le benzène (1.9) que pour le cyclohexane (0.7). On peut donc évaluer $\varepsilon_{gg}$ à 361 cal/mole et 979 cal/mole respectivement à 70°C.

III-4-4. Conclusion :

Nous avons vu que la méthode échelon-impulsion était un outil puissant et rapide de détermination des isothermes d'adsorption aussi bien dans le cas du système benzène-graphite que dans celui du système cyclohexane-graphite.

Dans le cas du benzène, il a été difficile de choisir de façon absolue un modèle d'adsorption, toutes les expressions étudiées donnant de bons résultats. Les interactions adsorbat-adsorbat sont faibles et nous n'avons pu choisir une équation d'isotherme, même si l'isotherme peut être tracé avec grande précision.

Dans le cas du cyclohexane, la méthode est plus éloquente et permet de conclure quant au comportement des molécules adsorbées qui ont une interaction latérale forte. En outre, dans ce cas, les valeurs obtenues de $\sigma_o$ sont moins dispersées.

Dans les deux cas, la méthode présente l'avantage supplémentaire de permettre la détermination du coefficient de Henry par extrapolation à l'origine de la courbe isotherme et a donné des informations quant à l'homogénéité de la surface de l'adsorbant qui se

TABLEAU III-14

Variation des second et troisième coefficients du viriel avec la température.
Les notations de Steele [30] ont été adoptées.

| BENZENE | | | CYCLOHEXANE | | |
|---|---|---|---|---|---|
| T (°C) | $B_{2D}^{*}$ | $C_{2D}^{*}$ | T (°C) | $B_{2D}^{*}$ | $C_{2D}^{*}$ |
| 70 | 0.26 | 1.7 | 50 | - 2.5 | 4.7 |
| 80 | 0.26 | 1.6 | 60 | - 2.4 | 5.2 |
| 90 | 0.26 | 1.5 | 70 | - 2.0 | 4.1 |
| 100 | 0.26 | 1.4 | | | |

manifeste aux faibles taux de couverture.

## III-5. EVALUATION DES INTERACTIONS ADSORBAT-ADSORBAT PAR LA METHODE MOLECULAIRE STATISTIQUE.

### III.5.1. Introduction :

Lorsque l'on accroît le nombre des molécules adsorbées sur une surface, on augmente en même temps l'attraction entre les molécules adsorbées. La forme de l'isotherme dépend de cette interaction. En général, la formation sur une surface homogène d'un gaz bidimensionnel réel au-dessus de la température critique se traduit par un isotherme en forme de S. Le benzène fait exception à ce comportement lorsqu'il est adsorbé sur noir de carbone graphitisé; nous avons vu que dans la région de fractions molaires correspondant à la première couche, l'isotherme est convexe par rapport à l'axe des pressions et ne présente pas de point d'inflexion jusqu'à $\theta = 1$. Nous avons tenté de vérifier ce phénomène par le calcul et composé le résultat de l'évaluation des interactions latérales par la théorie moléculaire statistique aux paramètres mesurés par la méthode échelon-impulsion.

Nous avons limité cette étude au cas du benzène, parce que la monocouche adsorbée de benzène sur le graphite a été géométriquement décrite [21], et que le benzène présente une structure assez simple. Le problème du cyclohexane est beaucoup plus complexe car non seulement on ne connaît pas la structure de la phase adsorbée mais en outre la molécule de cyclohexane peut se trouver sous deux formes isomères : la forme "bateau" ou la forme "chaise"; en phase gazeuse la forme "chaise" est prédominante, en phase adsorbée, nous avons vu que les formes priviligiées étaient celles pour lesquelles le nombre d'atomes au contact de la surface d'adsorbant était plus grand. Dans le cas du cyclohexane "chaise" on

dénombre trois groupes $CH_2$ sur la surface et trois groupes $CH_2$ plus distants de la surface. Dans sa conformation "bateau", le cyclohexane adsorbé place quatre groupes $CH_2$ sur la surface du graphite et seulement deux groupes $CH_2$ en sont plus éloignés. Il est donc vraisemblable que l'équilibre entre les formes "chaise" et "bateau" existant en phase gazeuse est déplacé en phase adsorbée en faveur de la forme "bateau".

Les calculs d'interactions latérales dans ces conditions dépassent nos moyens.

III-5.2. Forces intermoléculaires adsorbat-adsorbat :

III-5.2.1. Généralités :

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre II de cet ouvrage, de nombreux travaux sur les forces intermoléculaires responsables de l'adsorption ont été menés sur les interactions adsorbat-adsorbat aux faibles taux de couverture ce qui permet d'obtenir des grandeurs thermodynamiques comme le coefficient d'adsorption, l'entropie ou l'énergie libre d'adsorption. Avgul, Kiselev et Lygina [33,34] ont calculé une énergie d'interaction adsorbat-adsorbat approchée dans une monocouche dense pour les molécules quasi sphériques $CH_4$, $(CH_3)_4C$, $CCl_4$ et les molécules de $CO_2$, $SO_2$, $(CH_3)_2CO$, $(C_2H_5)_2O$, en utilisant un potentiel de la forme:

$$W_{ii} = \frac{1}{2}\sum_i \sum_i \varphi_{ii} = \frac{1}{2}\left[ - C_{ii} \sum_{\alpha} r_{ii}^{-6} - A_{ii} \sum_{\alpha} r_{ii}^{-6} + b' \sum_{\alpha} e^{-r_{ii}/\rho} \right] \qquad \text{(III-37)}$$

$W_{ii}$ représente l'interaction de 2 centres moléculaires distants de $r_{ii}$, la constante b' est calculée à partir des conditions d'équilibre à la valeur de $r_{ii}$ correspondant à la monocouche saturée. La molécule est considérée comme un centre chargé concentré à son noyau. Certains de ces calculs ont été menés en divisant la molécule en

groupes distincts et atomes entre lesquels se trouvaient des centres chargés. Les auteurs notent une différence de 10 % entre les deux méthodes.

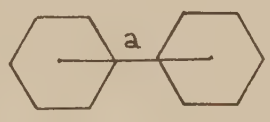
Dans ce travail, et pour rester en accord avec l'étude du Chapitre II, nous avons adopté le potentiel de Lennard-Jones à trois termes (Eq.I-2).

Le problème de l'interaction adsorbat-adsorbat a une grande similitude avec le problème de l'interaction adsorbat-adsorbant: la nature des forces d'interaction est la même si l'on considère par exemple la monocouche de benzène, les interactions se produisant entre molécules étant non polaires et l'additivité des potentiels restant valable.

### III.5.2. Calcul du potentiel adsorbat-adsorbat :

Par souci de simplification nous avons considéré la molécule de benzène comme étant composée de six groupes CH [32]. Les constantes $C_{i1}$ et $C_{i2}$ du potentiel de Lennard-Jones se déduisent des polarisabilité et susceptibilité diamagnétique du groupe CH. La constante $B_i$ a été calculée dans quatre cas de figure :

a) nous avons considéré l'équilibre des forces d'interactions pour deux molécules de la monocouche saturée séparée d'une distance L décrite par Pierce [21] a = 7.38 Å . Une molécule occupe alors une surface de 47.2 Å$^2$

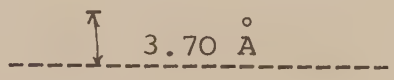



$B_a$ se déduit de la relation $\frac{\partial W}{\partial L} = 0$

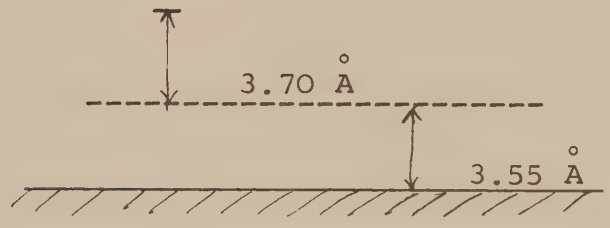
b) nous avons supposé que l'équilibre était atteint pour la monocouche saturée c'est-à-dire que nous avons calculé W comme la somme des interactions de la molécule "centrale" avec une infinité de molécules l'entourant dans un gaz bidimensionnel.

Nous avons obtenu une autre valeur de la constante de répulsion $B_b$.

c) nous avons considéré que le potentiel était minimum pour une molécule située dans un plan parallèle au plan de la couche bidimensionnelle distant de 3.70 Å de la couche adsorbée. Cette distance correspond à la somme des rayons atomiques des groupes CH. Il en découle une constante de répulsion $B_c$.




d) nous avons fait la même hypothèse que dans le cas c mais nous avons appliqué la condition d'équilibre à la somme des potentiels adsorbat-adsorbat et adsorbat-adsorbant. On obtient une constante $B_d$




Nous donnons dans le Tableau (III-15) les valeurs des constantes utilisées dans nos calculs, ainsi que les valeurs du minimum du potentiel d'interaction latérale.
Les Figures (III,11-14) illustrent la variation du potentiel d'interaction en fonction de la distance intermoléculaire L.
On voit que le potentiel d'interaction latérale dépend beaucoup de la représentation de la monocouche que l'on a choisie, sa valeur pouvant varier d'un facteur 3.5 (0.96, 3.3).

III-5.3. Relation avec les paramètres des isothermes :

D'après Ross et Olivier [20] on peut évaluer l'énergie potentielle latérale d'interaction à partir de l'équation isotherme écrite sous la forme $\pi = K.g(\theta,T)$ en observant que la chaleur isostérique

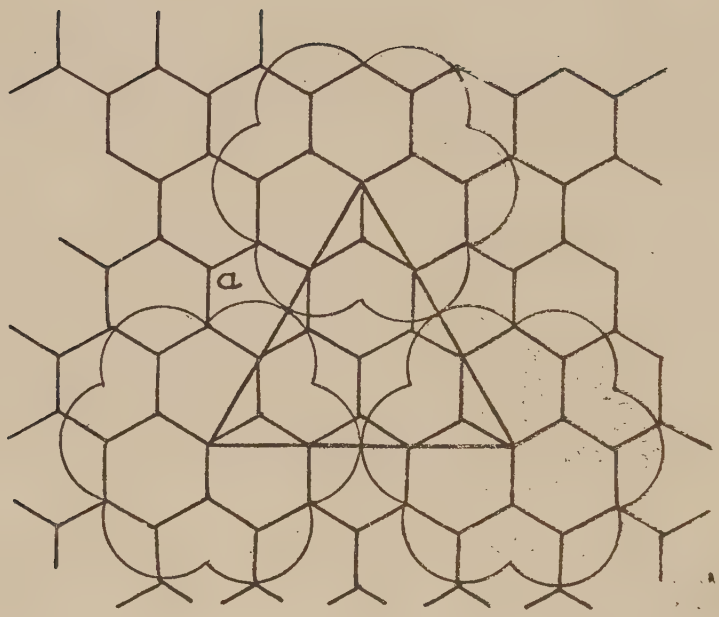



FIGURE III-10

D'après Pierce[12]. Position des molécules de benzène sur la face 001 du graphite dans la monocouche saturée.

$a = 7.38$ Å $\qquad \sigma_o = 47.2$ Å$^2$

TABLEAU III-15

Constante de répulsion et valeur minimale du potentiel de Lennard-Jones d'interaction latérale du benzène adsorbé.

$C_1 = 0.93124\ 10^3$ kcal/mole.$\mathring{A}^6$

$C_2 = 0.58597\ 10^4$ kcal/mole $\mathring{A}^8$.

| Hypothèse sur la couche d'adsorbant | Constante de répulsion. B (kcal/mole.$\mathring{A}^{12}$) | Minimum du potentiel latéral. Wo (kcal/mole) |
|---|---|---|
| a (2 molécules distantes de a = 7.38 A) | $7.242\ 10^5$ | 2.4 |
| b (monocouche saturée) toutes les molécules sont interdistantes de 7.38 A | $3.8928\ 10^6$ | 3.3 |
| c 1 molécule + la monocouche | $0.98895\ 10^7$ | 1.10 |
| d 1 molécule + la monocouche + le graphite. | $0.13985\ 10^8$ | 0.96 |

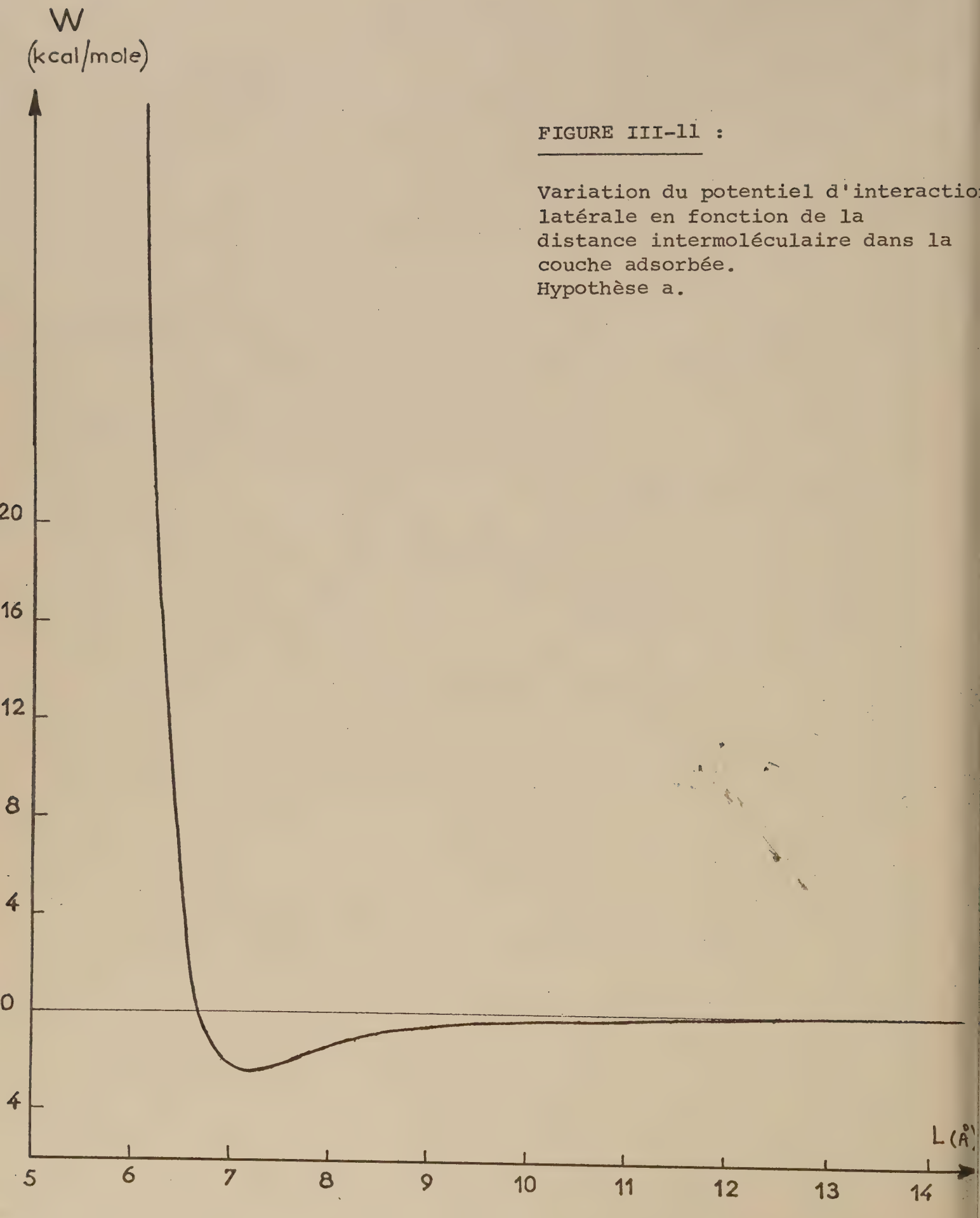
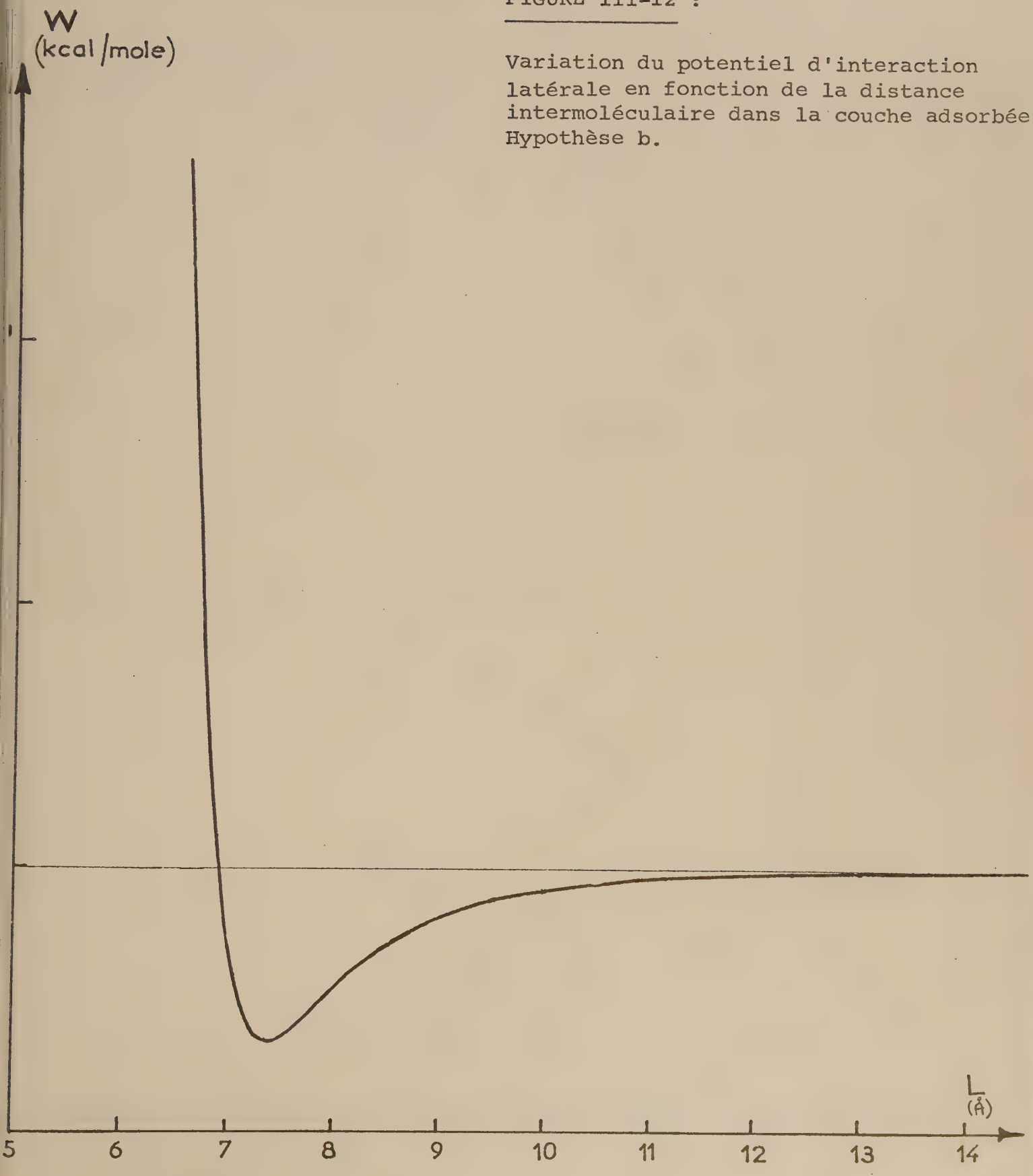



FIGURE III-11 :

Variation du potentiel d'interaction latérale en fonction de la distance intermoléculaire dans la couche adsorbée.
Hypothèse a.

FIGURE III-12 :

Variation du potentiel d'interaction latérale en fonction de la distance intermoléculaire dans la couche adsorbée. Hypothèse b.



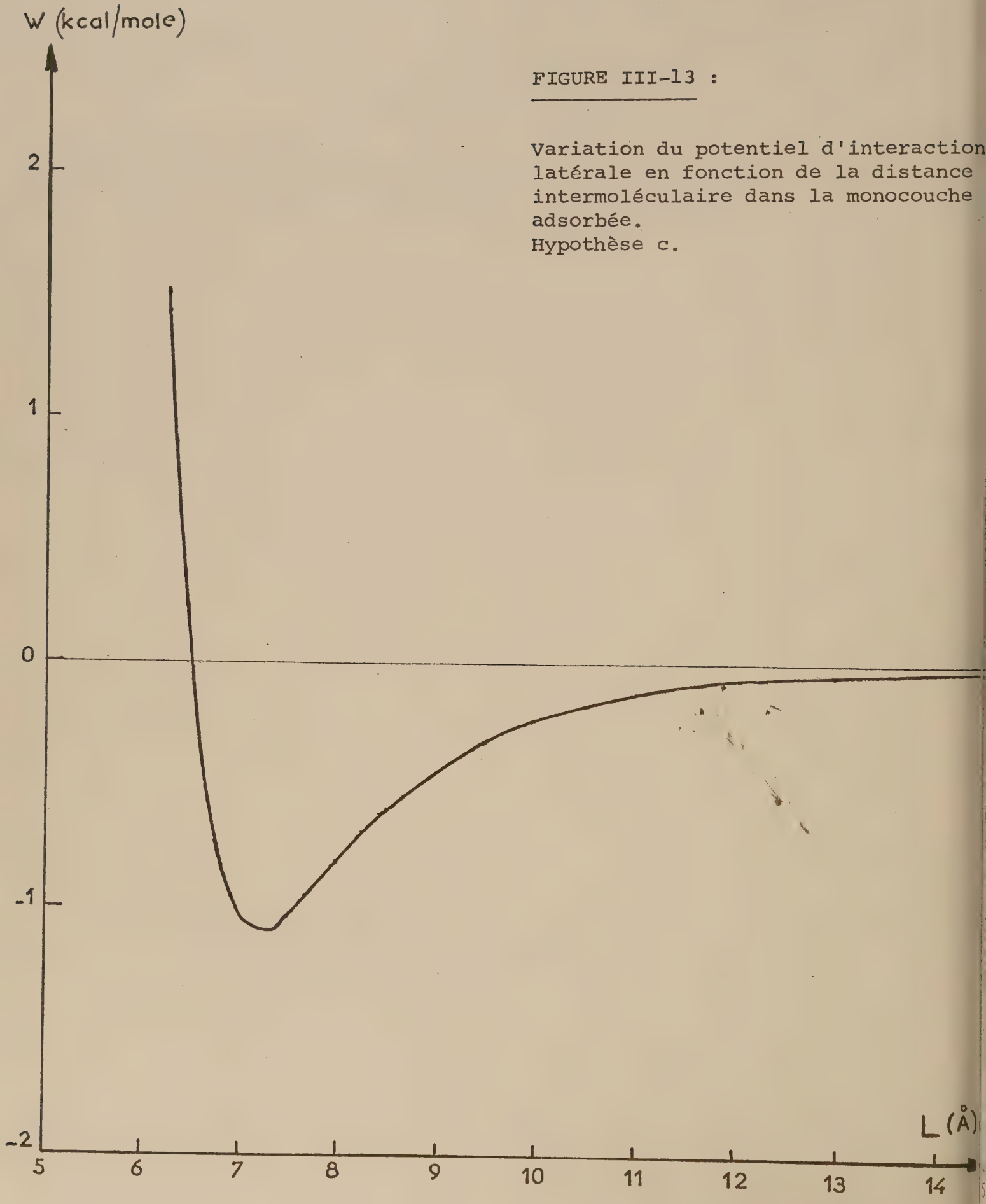



FIGURE III-13 :

Variation du potentiel d'interaction latérale en fonction de la distance intermoléculaire dans la monocouche adsorbée.
Hypothèse c.

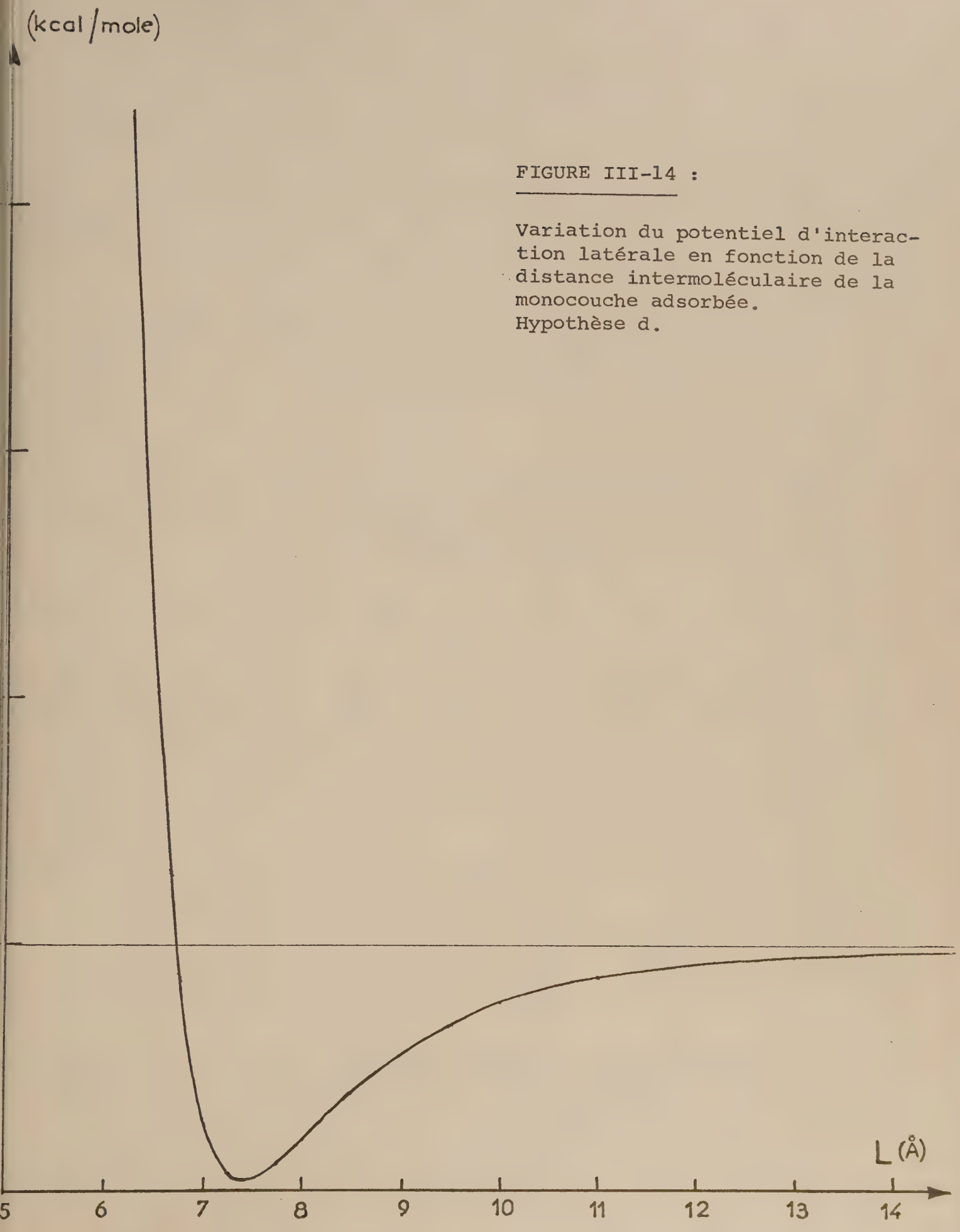



FIGURE III-14 :

Variation du potentiel d'interaction latérale en fonction de la distance intermoléculaire de la monocouche adsorbée.
Hypothèse d.

d'adsorption s'écrit :

$$q^{st} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta \qquad \text{(III-38)}$$

soit :

$$\frac{q^{st}}{RT^2} = \left(\frac{\partial \text{Ln } K}{\partial T}\right)_\theta + \left(\frac{\partial \text{Ln } g(\theta,T)}{\partial T}\right)_\theta \qquad \text{(III-39)}$$

et :

$$\frac{1}{RT^2}\left(\frac{dq^{st}}{d\theta}\right) = \frac{d^2 \ln g(\theta,T)}{d\,\theta . d\,T} \qquad \text{(III-40)}$$

car ln K ne dépend pas de $\theta$.
Si l'on remarque que la chaleur isostérique et la chaleur différentielle diffèrent de RT on obtient :

$$q^{st} = q^{diff} + RT \qquad \text{(III-41)}$$

La chaleur différentielle s'exprime comme la somme de l'énergie potentielle d'adsorption $\phi_o$, de l'énergie d'interaction latérale W et d'une énergie E qui est le bilan de l'énergie vibrationnelle de la molécule adsorbée et de la variation des énergies de translation et de rotation de la molécule au cours de l'adsorption. Ce dernier terme représente l'énergie équivalente aux degrés de liberté correspondant de la molécule gazeuse en excès par rapport à ceux de la molécule adsorbée :

$$q^{diff} = \phi_o + W - E \qquad \text{(III-42)}$$

Le seul de ces trois termes pouvant être affecté par une variation du taux de couverture $\theta$ est l'énergie d'interaction latérale W.

$$\frac{d\,q^{st}}{d\,\theta} = \frac{d\,W}{d\,\theta} \qquad \text{(III-43)}$$

Ceci conduit à la relation :

$$W = RT^2 \int_0^{\theta} \left( \frac{d^2 \, \mathrm{Ln}\, g(\theta,T)}{d\theta \, . \, dT} \right) d\theta \qquad \text{(III-44)}$$

On obtient dans le cas de l'équation de Van der Waals :

$$W = \frac{2\alpha\theta}{\beta} \qquad \text{(III-45)}$$

et dans le cas de l'équation de Fowler et Guggenheim :

$$W = 2\omega\theta \qquad \text{(III-46)}$$

si l'on suppose la variation de W linéaire en fonction de $\theta$ on peut écrire :

$$W = Wo.\theta \qquad \text{(III-47)}$$

ce qui conduit à :

$$W_o = \frac{2\alpha}{\beta} = 2\omega \qquad \text{(III-48)}$$

Or le calcul de $\frac{2\alpha}{\beta}$ et de $\omega$ par la méthode échelon nous conduits aux valeurs suivantes :

$$\frac{2\alpha}{\beta} = 0.41 \text{ kcal/mole}, \quad \omega = 0.86 \text{ kcal/mole}$$

Dans le premier cas, nous évaluerions Wo = 0.41 kcal/mole dans le second cas Wo = 2 $\omega$ = 1.72 kcal/mole.
Nous pouvons donner la valeur de $\frac{2\alpha}{\beta}$ déterminée par méthode statique par Ross et Olivier [20] : $\frac{2\alpha}{\beta} = 1.07$ kcal/mole.

Ce résultat semblerait confirmer la valeur des modèles c et d de la couche bidimensionnelle dont nous pouvons voir qu'ils ne diffèrent que par l'apport énergétique de l'adsorbant, lequel n'influence que de 10 % le potentiel d'interaction latérale.

Il semblerait alors que le résultat de la méthode échelon-impulsion obtenu à partir de l'équation de Fowler et Guggenheim soit plus voisin du résultat des calculs moléculaires statistiques. On remarquera enfin que les hypothèses a et b concernant la monocouche adsorbée donnent des valeurs de Wo très fortes pour le benzène dont on sait que les interactions latérales sont faibles. Ces hypothèses doivent par conséquent être rejetées.

III.5.4. Conclusion :

Nous avons présenté un calcul moléculaire statistique des interactions latérales dans la phase adsorbée qui a été conduit en parallèle avec le calcul des interactions adsorbat-adsorbant présenté au Chapitre II de cet ouvrage. Nous avons fondé nos calculs sur quatre hypothèses quant à la nature de la phase adsorbée.

Dans les deux premiers modèles, nous avons supposé que les molécules adsorbées étaient situées dans la première couche et dans cette couche seulement, l'hypothèse a décrivant l'équilibre entre 2 molécules de la monocouche à la distance L décrite par Pierce[21], et l'hypothèse b supposant la molécule en équilibre avec toutes les autres molécules de la monocouche saturée infinie. Les résultats obtenus à partir de ces modèles conduisent à une valeur de l'interaction latérale très forte. Aussi avons-nous recouru à une explication polymoléculaire de la formation de la couche adsorbée en introduisant les modèles c et d qui ne diffèrent que par la prise en compte du potentiel créé par la surface de l'adsorbant dans le bilan des potentiels lors de la description de l'état d'équilibre de la molécule adsorbée.

Ces deux modèles supposent que le potentiel est minimum c'est-à-dire que l'équilibre dans la phase adsorbée est réalisé lorsqu'une molécule de la deuxième couche interagit avec toutes les molécules de la première couche saturée. La distance entre les deux couches adsorbées est la somme des rayons atomiques de deux groupes CH de la molécule de benzène. Ces modèles conduisent à une valeur de

l'interaction latérale (modèle c : Wo = 1.10 kcal/mole; modèle d : Wo = 0.96 kcal/mole) en bon accord avec les données publiées par Ross et Olivier [20] ( $\frac{2\alpha}{\beta}$ = 1.07 kcal/mole).

Il semble donc qu'il est trop formel de supposer que lorsque conjointement s'accroissent la fraction molaire du soluté dans la phase gazeuse et la couverture en adsorbat de la surface du graphite, la couche adsorbée se forme par remplissage d'une première couche, puis d'une deuxième couche,etc... mais qu'avant que la première couche soit complète, on trouve déjà des molécules adsorbées sur la deuxième couche, puis sur la troisième couche. Le seul auteur ayant tenu compte de la statistique de ce phénomène est Hill [28].
Nous avons appliqué l'équation introduite par cet auteur (Eq.III-24) à l'étude de l'isotherme d'adsorption du benzène par la méthode échelon-impulsion et avons obtenu une valeur de l'interaction latérale $\frac{2\alpha}{\beta}$ = 1.1 kcal/mole.(Fig.III-8). L'accord entre nos calculs et ce résultat de la méthode échelon-impulsion est excellent.

L'étude statistique des interactions adsorbat-adsorbat nous permet d'éliminer les modèles a et b et confirme que le caractère de l'adsorption du benzène sur graphite est essentiellement polymoléculaire. Ce résultat permet de lever une ambiguité que la seule étude de la méthode échelon-impulsion n'avait pas permis de résoudre dans le cas du système benzène-graphite, le choix d'une équation d'isotherme n'étant alors pas évident, et va dans le sens des résultats obtenus avec le cyclohexane pour lequel nous avons vu que le modèle polymoléculaire de Hill-de Boer décrivait bien l'isotherme d'adsorption, ainsi que le modèle monomoléculaire de Van der Waals aux faibles taux de couverture où nous avons travaillé ($\theta < 0.25$ ).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE III :

(1) J.F.K. HUBER, R.G. GERRITSE;
J. Chromatog. 58 (1971) p.137.

(2) E.GLUECKAUF;
Disc. Farad. Soc. 7 (1948) p.199

(3) D.H. JAMES, O.S.G. PHILLIPS;
J. Chem. Soc. (1954) p.1066

(4) S.J. GREGG, R. STOCK;
Gas Chromatography 1958, Butterworth, Londres. p.90

(5) E.CREMER, H.R. HUBER;
Gas Chromatography 1962, Academic Press, New-York. p.169

(6) L.D. BELYAKOVA, A.V. KISELEV, N.V. KOVALEVA;
Bull. Soc. Chim. France., (1967) p.285

(7) L. JACOB;
Thèse, Paris, 1973.

(8) C.N. REILLEY, G.P. HILDEBRAND, J.W. ASHLEY;
Anal. Chem., 34 (1962) p.1198

(9) F. HELFERRICH, D.L. PETERSON;
Science., 142 (1963) p.661

(10) P. VALENTIN, G. GUIOCHON;
J. Chromatog. à paraître

(11) P. VALENTIN, G. GUIOCHON;
J. Chromatog. à paraître

(12) N.N. AVGUL, A.V. KISELEV;
"Chemistry and Physics of carbon"
P.L. Walker, Ed., M. Dekker, New-York 1970, Chap.1.

(13) CERN; Computers program Library: F. JAMES, M. ROOS :
Programme MINUIT.

(14) F. JAMES;
Monte Carlo for particle physicists (Section 6.1)
"Methods of Subnuclear Physics" Volume IV. 3ème partie
M. Nikolic Ed., Gordon and Breach. Publ.

(15) J.A. NELDER, R. MEAD;
The Computer Journal., 7 (1967) p.308

(16) W.C. DAVIDON;
The Computer Journal., 10 (1968) p.406

(17) G.N. LANCE;
Numérical Méthods for High Speed Computers,
Iliffe, Londres, 1960, p.134-138.

(18) F.B. HILDEBRAND;
"Introduction to Numerical Analysis"
Mc. Graw Hill, New-York, 1956, p.417-450.

(19) D.D. Mc CRACKEN;
"Fortran with engineering applications"
John Wiley, New-York, 1967.

(20) S. ROSS, J-P. OLIVIER;
"On physical adsorption"
Interscience , John Wiley, New-York, 1964.

(21) C. PIERCE;
J. Phys. Chem., 73,(1969) p.813

(22) C. VIDAL-MADJAR, M-F. GONNORD, M. GOEDERT, G. GUIOCHON;
J. Phys. Chem., 79 (1975), p.732.

(23) I. LANGMUIR;
J. Amer.Chem. Soc., 40 (1918) p.1361

(24) R.H. FOWLER, E.A. GUGGENHEIM;
"Statistical thermodynamics"
Cambridge, New-York, 1939.

(25) A.V. KISELEV;
Koll. Zh. 20, (1958) p.338

(26) A.V. KISELEV, D.P. POSHKUS;
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk. (1958) p.520

(27) J.H. DE BOER;
"The dynamical character of adsorption"
Clarendon Press, Oxford, 1953

(28) T.L. HILL;
J. Chem. Phys., 14 (1946) p.441

(29) S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLER;
J. Amer. Chem. Soc., 60 (1938) p.306

(30) W.A. STEELE;
"The interaction of gases with solid surfaces"
The Intern. Encycl. of Physical Chemistry and Chemical Physics - Properties of Interface. D.H. EVERETT ed. Pergamon Press, 1974.

(31) D.P. POSHKUS, A.Y. AFREIMOVITCH ;
Russ.J. Phys. Chem., 42 (1968), p.626.

(32) C. VIDAL-MADJAR, L. JACOB, G. GUIOCHON;
Bull. Soc. Chim. France.(1971) p.3105

(33) N.N. AVGUL, A.V. KISELEV, I.A. LYGINA;
Izv. Akad. Nauk.SSSR, Otd. Khim. Nauk. (1961) p.1395

(34) N.N. AVGUL, A.V. KISELEV, I.A. LYGINA;
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim., Nauk.,(1962), p.1346

# CONCLUSION

# C O N C L U S I O N

Nous avons présenté dans cet ouvrage les résultats obtenus par thermodynamique statistique tant pour ce qui concerne les interactions de l'adsorbat avec l'adsorbant que pour ce qui touche les interactions entre les molécules d'adsorbat.

Nous avons mis en évidence que le comportement d'une molécule d'hydrocarbure adsorbée sur une surface homogène peut être décrit par la théorie moléculaire statistique. En effet, nous avons développé plusieurs modèles d'adsorption et nous avons montré que, une molécule appartenant à une classe de géométrie donnée (plane, sphérique ou linéaire), son énergie potentielle d'adsorption pouvait être calculée à partir d'un développement limité du potentiel d'adsorption autour de sa position d'équilibre sur la surface de l'adsorbant, ce potentiel ne dépendant que des caractéristiques physiques de l'adsorbat et de l'adsorbant (polarisabilités, susceptibilités diamagnétiques, rayons de Van der Waals). Un tel développement limité fait apparaître les mouvements possibles de la molécule à l'état adsorbé. Nous avons établi une corrélation entre la géométrie de la molécule adsorbée et la transformation de ses mouvements externes de vibration et de rotation lorsqu'elle passe de l'état gazeux à l'état adsorbé. Nous avons illustré cette théorie en l'appliquant à certaines familles de composés homologues : les benzènes méthylsubstitués, les naphtalènes méthylsubstitués, les alcanes et alcènes légers. Les résultats théoriques obtenus ont été confrontés avec les résultats expérimentaux de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse sur noir de carbone graphitisé et l'accord excellent entre calculs et expériences nous a permis de conclure et d'affirmer qu'il est possible pour des systèmes aux interactions non spécifiques de prédire l'adsorption d'une soluté sur une surface solide et les grandeurs thermodynamique du système :

enthalpie, entropie, énergie libre d'adsorption .
Comme prolongement de l'aspect thermodynamique de cet ouvrage, nous avons mis en évidence l'intérêt de la chromatographie d'élution pour la mesure des capacités calorifiques à faible taux de couverture, domaines où les méthodes classiques, statiques, sont imprécises puisqu'ils ne sont accessibles que par extrapolation. Une telle étude requiert un matériel adapté permettant des mesures de grande précision, dont nous présentons une conception et une réalisation originales.

Nous avons montré que la même théorie moléculaire statistique que nous avons appliquée à l'étude des interactions adsorbat-adsorbant pouvait s'adapter au calcul des interactions adsorbat-adsorbat.
Nous avons été amenés à faire des hypothèses sur le processus monomoléculaire ou polymoléculaire de l'adsorption et nous avons confronté nos résultats théoriques aux résultats obtenus à partir de mesures d'isothermes réalisées par une méthode nouvelle, la méthode échelon-impulsion qui avait été développée par un autre groupe de recherche pour l'étude des phénomènes gaz-liquide. Nous avons mis au point un appareil et un outil mathématique adaptés aux problèmes de l'adsorption. Nous avons cependant négligé de tenir compte de certains phénomènes comme la non idéalité de la phase gazeuse qui doit avoir une influence sur l'isotherme. Les résultats de la méthode échelon-impulsion et ceux des calculs statistiques sont en excellent accord et permettent de conclure que l'adsorption d'hydrocarbure sur graphite est un processus polymoléculaire.

Nous avons insisté sur les applications de la chromatographie à l'étude de la thermodynamique de l'adsorption, si certaines de ces applications sont déjà classiques, comme la détermination des coefficients d'adsorption, de l'énergie libre ou de l'entropie d'adsorption, d'autres sont nouvelles : la détermination de la capacité calorifique ou des isothermes d'adsorption.

On peut à partir des résultats obtenus dans cet ouvrage, évaluer des grandeurs thermodynamiques comme la chaleur isostérique ou la chaleur différentielle d'adsorption à des taux de couverture non nuls si l'on remarque que :

$$q^{diff} = \lim_{\theta \to 0} q^{diff} + W$$

$$q^{st} = \lim_{\theta \to 0} q^{st} + W$$

les valeurs à taux de couverture nul étant calculées par la méthode moléculaire statistique.

La chromatographie en phase gazeuse s'est avérée une méthode expérimentale très adaptée à l'étude des phénomènes d'adsorption aux faibles taux de couverture comme le long de l'isotherme, parallèlement, la théorie moléculaire statistique s'est révélée une méthode efficace de calcul des grandeurs thermodynamiques de l'adsorption; la confrontation de la théorie et de l'expérience nous a permis de mieux connaître les mécanismes physiques du phénomène d'adsorption.